ANNEE 1969

N°

THESES

PRESENTEES

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE D'ALGER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Abdelaziz TAZAÏRT

1ère THESE: Contribution à l'étude du diagramme des phases et des reactions du système $MgO - V_2O_5$

2ème THESE: Proposition donnée par la Faculté

Soutenues publiquement le Juin 1969 devant la commission d'examen

D. ALLAB	President
R. WOLLAST D. BODIOT V. HERAULT	Examinateurs

ANNEE 1969

N°

THESES

PRESENTEES

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE D'ALGER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Abdelaziz TAZAÏRT

1ère THESE: Contribution à l'étude du diagramme des phases et des reactions du système $MgO - V_2O_5$

2ème THESE: Proposition donnée par la Faculté

Soutenues publiquement le Juin 1969 devant la commission d'examen

D. ALLAB	President
R. WOLLAST D. BODIOT V. HERAULT	Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A ma Femme.

A mes Parents.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536522_0007

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de chimie des solides de l'Université Libre de Bruxelles, dirigé par M. Le Professeur W.L. De KEYSER. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude, pour l'accueil qu'il nous a réservé, et les conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Nous exprimons également notre profonde gratitude à M. Le Professeur R.WOLLAST, pour l'intérêt constant qu'il a porté à notre travail et qui par ces conseils, nous a permis de le mener à bien.

Nous remercions les collègues du Laboratoire pour les discussions que nous avons eues et pour les suggestions qu'ils nous ont faites. Nos remerciements vont aussi au personnel technique, en particulier M. G.NAESSENS, ainsi qu'au personnel administratif pour l'aide matérielle indispensable qu'ils nous ont apportée.

Nous voudrions également remercier M. D. ALLAB, Directeur de l'Institut d'Etudes Nucléaires, ainsi que M. Le Doyen R. TOURI de la Faculté des Sciences d'Alger, pour le soutien qu'ils nous ont apporté.

Que les membres du Jury qui ont porté un intérêt à notre travail, trouvent ici, l'expression de notre très profonde reconnaissance.

UNIVERSITE D'ALGER

Faculté des Sciences

Doyen	Mr R. TOURI
Doyen honoraire	Mr P. DUMONTET

PROFESSEURS

Physique	Mr J.F. ALLARD
Physique	Mr H. BEAUMEVIEILLE
Zoologie	Mr F. BERNARD
Chimie	Mle A. DIARA
Géologie	Mr J. FABRIES
Physique	Mr Y. FLAMANT
Physique	Mr C. FRIC
Chimie	Mr V. HERAULT
Physique	Mr A. KASSIAN
Maths	Mr V. KHARINE
Maths	Mr L. KHARINA
Biologie	Mr G. MATZ
Physique	Mr Y. MENTALACHETA
Chimie	Mr R. SAUTEREY
Géologie	Mr V. SOROKINE
Physique	Mr C. VIVES
Géologie	Mr V. ZAKROUTKINE

MAITRES DE CONFERENCES

Physique	Mr D. ALLAB
Biologie	Mr J. ALTES
Botanique B PV	Mr A. BELKHANAFI
Chimie	Mr D. BODIOT
Chimie	Mlle M. BROUST
Géologie	Mr M. CHAUMONT
Géologie	Mr P. COLLOMB
Chimie	Mr M. DAGUENET
Physique	Mr G. DELACOTE
Physique	Mr G. DUMAZET
Géologie	Mr M. GRAVELLE
Physique	Mr C. HURAUX
Chimie	Mr J.P. MONTHEARD
Zoologie	Mr N. PETITJEAN
Physique	Mr J. POMMIER
Physiologie	Mr J. SCHWANDER
Chimie	Mr B. SPINNLER
Géologie	Mr R. TRUILLET
Chimie	Mr J.L. VERGNAUD
Chimie	Mr E. WENDLING

TABLE DES MATIERES

Page

INTRODUCTION 4

Chapitre I : Etude bibliographique

I - 1. Origine et Analyse du vanadium 7

I - 2. Les produits refractaires basiques 13

I - 3. Corrosions de briques magnésiennes, liées à la présence de Vanadium. 14

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales. 22

II - I. Préparation des échantillons 22

II - 2. Les appareils utilisés 25

II - 2 - a. Analyses radiocristallographiques 25

II - 2 - b. L'analyse thermique différentielle 27

II - 2 - c. La conductivité électrique 29

II - 2 - d. La microscopie optique 30

II - 2 - e. L'analyse par microsonde électronique. 3I

A - Méthodes expérimentales d'examen 3I

B - L'utilisation de la microsonde en analyse quantitative. 33

Page

Chapitre III : Etude des composés binaires et établissement du diagramme des phases du système $MgO - V_2O_5$. 39

III-A- Etude des composés binaires 39

III-A-1. Analyse des phases par diffraction des Rayons X. 39

a) au dessous de 760°C. 40
b) de 760°C à 1100°C. 41
c) au delà de 1100°C. 43

III-A-2. Analyse des phases par microsonde électronique. 44

III-B- Etablissement du diagramme d'équilibre. 49

III-B-1. Résultats de l'analyse thermique différentielle. 50

III-B-2. Résultats de la conductivité électrique. 54

III-B-3. Interprétation des résultats de l'analyse thermique différentielle et de la conductivité électrique 56

III-B-4. Détermination des domaines de stabilité des phases cristallines par diffraction des Rayons X 59

a) examen des échantillons trempés. 59
b) examen à haute température. 62

III-B-5. Confirmation des hypothèses par l'étude approfondie de quelques mélanges. 65

III-B-6. Tracé du diagramme des phases. 69

III-B-7. Détermination des propriétés des composés identifiés. 73

Page

a) Analyse radiocristallographique 73
b) mesure des densités de ces différents composés 77

III- C - Conclusion 83

Chapitre IV : Cinétique des réactions entre les oxydes V_2O_5 et MgO. 85

Introduction

IV - A - Réaction entre les oxydes polycristallins. 86

IV - A - I. Préparation des couples de diffusion. 86

IV - A - 2. Analyse des couples de diffusion. 87

a) essai à 670°C pendant 7 jours 87
b) essai à 830°C pendant 4 jours 91

c) essai à 1000°/17 H. 92

IV - A - 3. Analyse de la diffusion en phase solide. 95

IV - B - Diffusion dans un monocristal de périclase. 100

Introduction

IV - B - I. expérience de diffusion à 1000°C 101

IV - B - 2. Etude de la réaction de formation de $Mg_3V_2O_8$ 103

IV - B - 3. Diffusion à l'intérieur des dislocations. 107

IV - C - Conclusions. 114

CONCLUSIONS GENERALES. 117

INTRODUCTION.

L'utilisation croissante de combustibles liquides dans l'industrie a placé le fabricant de matériaux réfractaires devant un problème nouveau posé par la corrosion des briques par certaines impuretés du combustible .

Parmi celles-ci, le vanadium contenu dans certaines fractions lourdes du pétrole peut jouer un rôle considérable surtout dans le cas des réfractaires basiques à base de MgO.

Cette constatation récente n'a pas encore fait l'objet d'une étude satisfaisante et ceci principalement à cause du manque de données fondamentales concernant le système $MgO-V_2O_5$

La nature des composés binaires de ce système était en effet controversée dans la littérature et le diagramme des phases existant présentait des anomalies incompatibles avec la règle des phases. De plus, ce diagramme présentait des contradictions avec certains faits expérimentaux.

Nous nous sommes proposé dans ce travail d'étudier tout d'abord les composés binaires qui existent dans le système $MgO-V_2O_5$ et d'établir ensuite le diagramme des

phases complet de ce système. Nous avons abordé, d'autre part, l'étude du mécanisme des réactions entre l'Oxyde de Vanadium et le périclase.

Nous avons pour cela réalisé des contacts entre pastilles de V_2O_5 et de périclase sous forme mono et polycristalline, ceci dans le but d'obtenir, par diffusion des oxydes, une couche réactionnelle sufisamment étendue et couvrir ainsi toute la gamme des concentrations du diagramme des phases, depuis MgO pur jusqu'à V_2O_5 pur.

Cette étude a été effectuée en utilisant à la fois des techniques classiques comme la diffraction des Rayons X, l'analyse thermique différentielle et la microscopie optique (Réflexion et transmission), mais aussi des méthodes et des appareillages plus élaborés, tels que la microsonde électronique pour identifier et analyser les phases présentes, une Caméra de diffraction de Rayons X haute température, pour confirmer les domaines de transformations polymorphiques et enfin la conductivité électrique pour détecter l'apparition des phases liquides.

Le Chapitre I est consacré à l'étude de l'origine et du mode d'analyse du Vanadium. Nous avons aussi passé en revue dans cette partie, les problèmes qui se posent à l'industrie des réfractaires magnésiens, ainsi que les travaux

consacrés aux différents composés du Vanadium qui peuvent se former et où l'unanimité est loin d'être réalisée.

L'étude des techniques et procédures expérimentales constitue l'essentiel du Chapitre II, tout en prenant soin d'insister sur les méthodes les plus élaborées. Nous exposerons ensuite les mesures et résultats concernant l'identification des composés binaires existants en montrant les principales difficultés qui ont induit en erreur les chercheurs qui se sont intéressés précédemment au problème.

Nous terminerons par l'étude du mécanisme de réaction de formation et de croissance de vanadates qui a été effectuée par diffusion, soit entre poudres, soit entre film et monocristal.

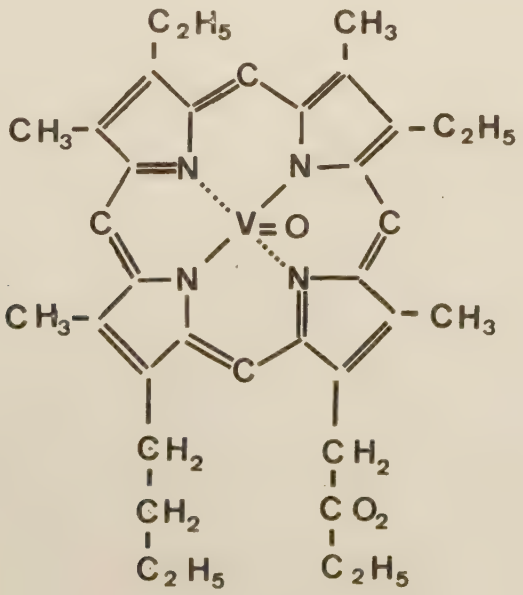
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1. Origine et Analyse du Vanadium

On sait que certaines huiles de pétrole contiennent de faibles quantités de Vanadium lié à des molécules organiques complexes, généralement azotées.

La matière organique des sédiments contient environ 4 à 5% d'azote. Celui-ci, inclus dans des structures complexes, passe en solution dans les pétroles, après une action géothermique (1).

Parmi ces substances, on a déterminé de la phtalocyanine ($C_{32}H_{18}N_8$), de la conicine ($C_8H_{15}N$), Pipérine ($C_{17}H_{19}NO_3$), de la Ricine ($C_8H_8N_2O_2$), etc. Cependant il existe certaines substances organiques azotées, les porphyrines qui, bien qu'existant en très faibles quantités, ont néanmoins une très grande importance pour le cas qui nous préoccupe. En effet, ces molécules sont constituées d'un noyau tétrapyrrolique dont le centre peut être occupé par le vanadium. On peut citer ainsi le complexe vanadique de l'ester diméthylique de la mésoporphirine IX (2).



Mais ces complexes biologiques sont souvent formés de mélanges. Ainsi KUZNETZOVA (3), cite, pour certains bruts, l'existence de :

- porphyrines V associées à une mésoporphyrine alcaline (Volga, Oural),
- porphyrines V et Fe en proportion équivalente (Caspienne)
- porphyrines V et Fe (V plus abondant Fergania)
- porphyrines V associées à de très faibles quantité de mésoporphyrine alcaline (Tadjikstan).

D'autre part, il s'est avéré que l'existence du Vanadium est souvent liée à celle du nickel. Aussi, rencontre-t-on souvent des résultats qui donnent les rapports de ces deux éléments. C'est le cas de l'huile de Casalbordino (Italie) étudiée par COLOMBO et ses collaborateurs (4) :

		V p.p.m.	Ni p.p.m.	V/Ni
l'huile	100	101	59.10	1,7
les asphaltènes	1.3	420	299	1,4
les résines	11,1	216	108	2
les constituants huileux	79.7	2	0.7	2.8

On peut citer aussi le cas de certains microorganismes vivant dans la mer (les ascidies) qui concentrent des métaux de manière spécifique. On en trouve qui renferment jusqu'à 98.10^{-3} g de Vanadium pour 100 g de matière séche (1).

Enfin on pense que la forme porphyrinique n'est pas la seule forme d'existence de ces métaux. ERDMAN et HORSU (6) estiment que le Vanadium est sous forme porphyrinique dans la proportion de 53 % dans l'huile de Beridge (Californie), tandis que dans celles de Boscan et Luna (Venezuela), cette forme porphyrinique n'est que de 31 % et 27 % respectivement.

La plupart des analyses des métaux contenus sous forme organo-métallique ont été effectuées sur les cendres. Le traitement thermique subi par les huiles dégrade les porphyrines et ne donne aucune information sur la nature des complexes organo-vanadiques existant dans les bruts.

Nous présenterons dans les tableaux suivants, quelques analyses de cendres d'huiles d'origines différentes (6).

Tableau 1 : Teneur en soufre et en cendres de quelques bruts pour quelques gisements.

Teneur en.	Californie %	Texas %	Venezuela %	Algérie % (7)			
				1	2	3	4
Cendre	0,10 à 0,08	0,08 à 0,10	0,10	0,21 à 0,25	tr	tr	tr.
Soufre	1,0 " 4,2	1,0 " 2,8	2,4	0,057	0,098	0,114 à 0,210	0,109 à 0,107

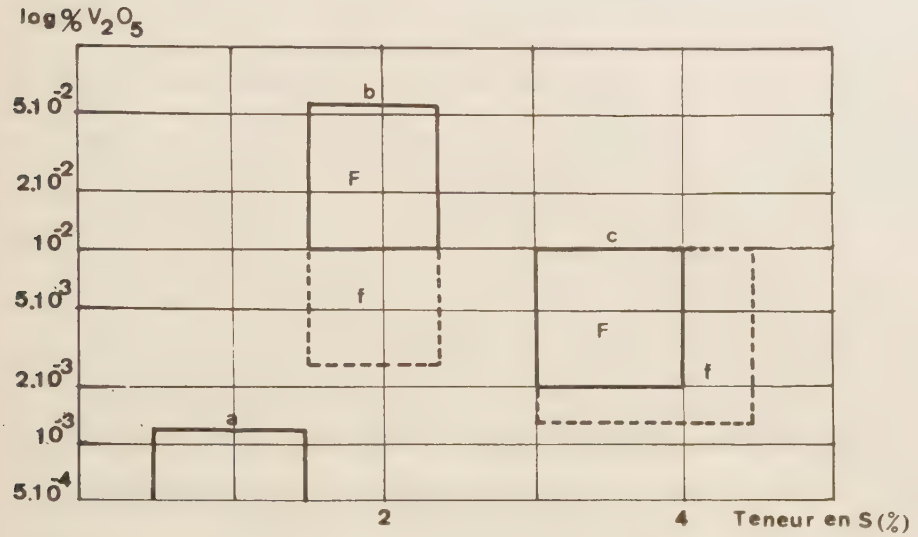
Tableau 2 : Analyse des cendres de Mazout (en % pour ces mêmes gisements.

	Californie %		Texas %		Venezuela %
SiO_2	7,6 à 7,9		3,4 à 3,7		2,3
Al_2O_3	3,3 "	2,6	0,1 "	0,1	0,1
TiO_2	0,3	0,2	-	-	-
CaO	7,0	1,3	3,7 "	3,7	0,1
MgO	6,7 "	3,0	2,3	0,5	1,9
Fe_2O_3	10,4 "	0,3	6,8	7,8	1,5
V_2O_5	7,6 "	29	2,1 "	21	63,2
NiO	8,1	10,5	2,3 "	3,9	6,4
Na_2O	9,7 "	23,4	27,6	26,3	12,4
SO_2	35,6	29,9	45,5	33,0	13,9

1 Ohanet
2 El Agreb
3 Messaoud
4 G.Touil

Sahara

D'autre part, si on laisse les teneurs en Vanadium groupées selon l'origine géographique des mazouts en fonction de la teneur en soufre, on constate qu'il y a une corrélation Vanadium-Soufre.



a= U.S.A. U.R.S.S. Roumanie

b = Am.Sud

c = Pr. et Moy. Orient

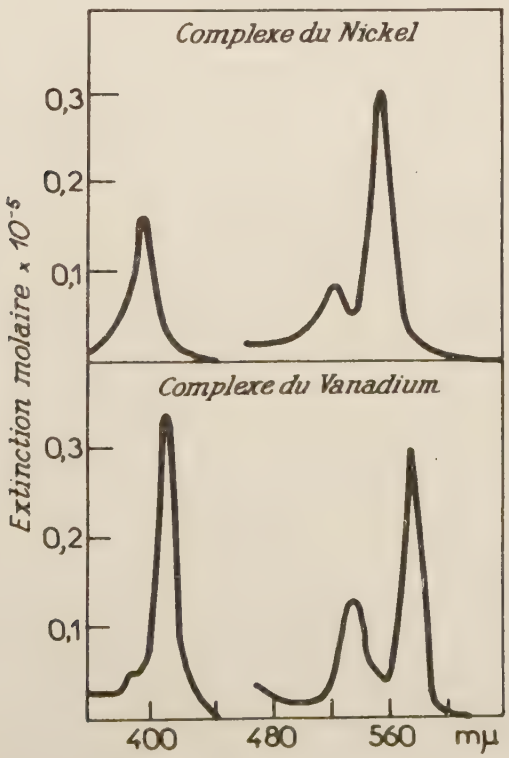
Fig. 1 Corrélation Vanadium-Soufre en fonction de l'origine géographique

Si on applique cette corrélation aux huiles sahariennes, on peut tirer la conclusion suivante : la très faible quantité de soufre qu'on y trouve doit correspondre en première approximation à une très faible teneur en Vanadium. Quelques analyses ont donné effectivement les résultats suivants : (Analyse sur cendres)

Djouna west 1	:	6 p.p.m.
Tin Fouyé Tabankort 101	:	5 p.p.m.
Tin Fouyé Tabankort 1	:	10^{-2} p.p.m.
Messaoud	:	0,3p.p.m.
Hassi-R'mel (gasoline)	:	10^{-2} p.p.m.
Djebel Onk	:	6,5p.p.m.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour la recherche et le dosage du Vanadium. Néanmoins les méthodes spectrophotométrique ou photocolorimétrique nécessitent la présence d'une quantité relativement importante. C'est le cas des huiles du Moyent Orient. Cette analyse se trouve exposée dans la Norme NF-M 07 027 ou ASTM D 1548-59 T. Dans le cas de concentrations plus faibles (ordre du p.p.m. ou moins), il est préférable de faire appel à la fluorescence du RX (8).

D'autre part, comme les porhyrines ont un spectre caractéristique dans le visible et l'infra-rouge, il devient assez aisé de déterminer rapidement leur présence. (9)



Spectres dans le visible des étioporphyrines de Vanadium et de Nickel.

1.2. [illegible]

Les réfractaires basiques sont essentiellement magnésiens, associés souvent avec l'oxyde de chrome et d'autres oxydes en quantités plus faibles, qui jouent le rôle de minéralisateurs. On peut se référer à la norme PRE (Produits Réfractaires Européens) pour avoir la classification exacte ainsi que les différentes teneurs en Magnésie (10). Celle-ci provient en général de trois sources :

La giobertite ($MgCO_3$) provient de l'altération de certains silicates magnésiens. D'autre part l'attaque de certaines roches calcaires par des eaux magnésiennes donne naissance à de la dolomie ($CaMg(CO_3)_2$). Enfin, le plus gros réservoir de magnésie est sans conteste l'eau de mer. Celle-ci renferme en moyenne quelques 35 g de sels totaux, dont 3g constituent du chlorure de magnésium. Pour extraire la magnésie de l'eau de mer, on utilise de la dolomie calcinée et transformée en lait qui, mélangée à l'eau de mer préalablement aérée (afin d'éviter la précipitation de Carbonates), donne un précipité d'hydroxyde de magnésium, selon le principe de la réaction suivante :

$$Ca(OH)_2, Mg(OH)_2 + MgCl_2 \rightarrow 2\,Mg(OH)_2 + CaCl_2$$

Les impuretés qui accompagnent les réfractaires magnésiens sont surtout Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO et SiO_2. Ceux-ci jouent le rôle de minéralisateurs et entrent en faible quantité dans la composition de ces réfractaires ; cependant, c'est le rapport $\frac{CaO}{SiO_2}$

lui joue le rôle le plus important et commande la formation des composés binaires ou ternaires avec la magnésie. Ainsi, il se forme surtout au cours de la cuisson du réfractaire, à côté du périclase, MgO, de la monticellite ($CaO.MgO.SiO_2$) et de la forstérite ($2\ MgO.\ SiO_2$) lorsque $\frac{CaO}{SiO_2} < 1,5$, de la merwinite ($3\ CaO\ MgO.2\ SiO_2$) et du silicate dicalcique ($2\ CaO.\ SiO_2$) lorsque le rapport est compris entre 1,5 et 2 et enfin, dans certains cas de la brownmillerite ($4\ CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$), du silicate tricalcique ainsi que plusieurs sortes d'aluminates de calcium (11) (12)

I.3 Corrosion de briques magnésiennes liées à la présence de Vanadium.

Dans l'important travail de Robijn consacré à l'étude des causes d'altération des briques basiques dans les empilages des fours de verrerie, l'auteur a démontré le rôle néfaste joué par l'oxyde de vanadium (2).

L'analyse de briques basiques usagées et des études de corrosion en laboratoire ont montré que V_2O_5 attaque très rapidement les silicates de chaux et de magnésie qui forment le liant de la brique. V_2O_5 réagit ensuite facilement avec MgO pour donner des vanadates de magnésium. Le bas point de fusion de ces composés et l'existence d'un eutectique voisin de 650°C provoquent une forte corrosion et modifient considérablement la résistance mécanique à chaud du réfractaire.

Une étude plus détaillée des réactions de V_2O_5 avec MgO n'a cependant pas pu être entreprise par cet auteur, car il s'est

heurté aux manques de données fondamentales concernant ce système et aux contradiction quant à la nature des composés binaires décrits dans la littérature.

Parallelement aux problèmes de corrosion des réfractaires magnésiens, le V_2O_5 joue un rôle très actif dans le frittage (13,14) du périclase. Ceci a été mis en évidence par ROBIJN (2) : différents mélanges de Périclase ont été préparés avec des pourcentages différents de V_2O_5 (0,01 % à 1 % Mole de V_2O_5) et portés à 1450° pendant 24 heures. Ils montrent que le diamètre des grains de périclase est une fonction directe de la quantité de V_2O_5 ajoutée . J.G. ALLIEN et Coll.(15), en utilisant la magnésie de haute pureté, ont mis en évidence des spécimens de porosité apparente nulle, lorsque les traitements thermiques produisent du périclase.

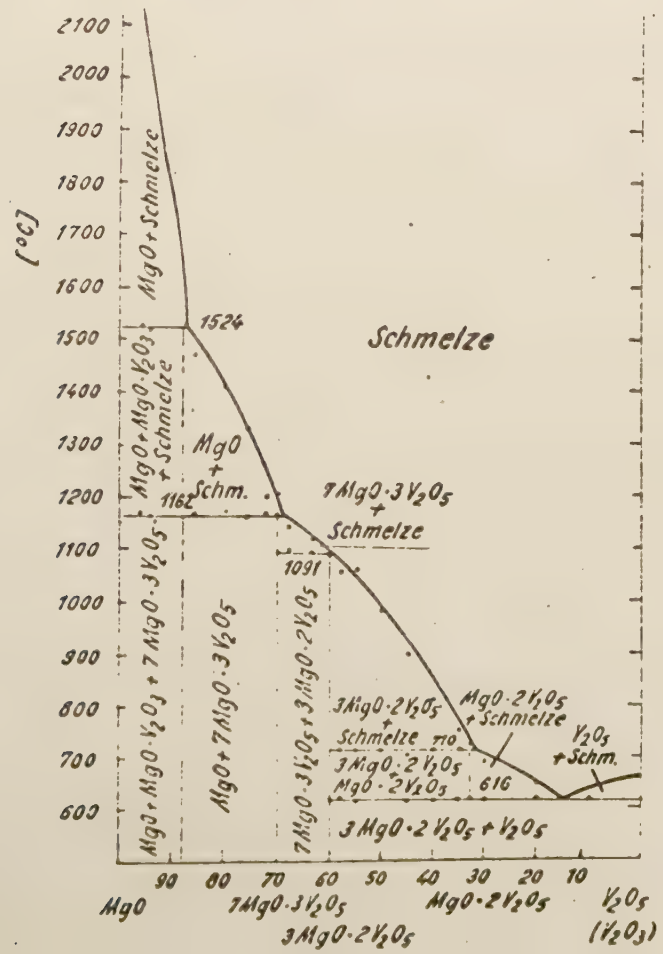
G.K. LAYDEN et MAC QUARRIE (16) en étudiant de faibles additions de V_2O_5 (10^{-3}Mole, 5.10^{-3}et 10^{-2}mole), pensent que cet oxyde fond et aide à la densification en réagissant avec MgO. Il se forme alors un composé réfractaire. En considérant le rayon ionique de V^{5+} (0,59 Å), d'après ces auteurs, cet ion peut aussi pénétrer dans le réseau de MgO et aider au mécanisme du frittage.

BROWN, dans son étude sur le frittage de MgO très pur (99.999 %) contenant du vanadium (17) (0,01 % à 0,1 %) propose deux actions différentes : au-dessous de 1200°, les cations ajoutés favorisent la densification en agissant sur les propriétés de surface. Entre 1250° et 1450°C, il se forme une

phase liquide qui favorise le frittage. Ceci est confirmé par NICHOLSON (18) qui déduit de ses expériences que c'est l'apparition d'une phase liquide qui influe sur la cinétique de croissance de grains.

Dans tous les problèmes énoncés ci-dessus, les chercheurs se heurtent à une même difficulté pour poursuivre l'interprétation de leur travail ou justifier leurs hypothèses : les données restreintes et contradictoires concernant le système $MgO-V_2O_5$.

La seule étude systématique concernant le diagramme des phases $MgO-V_2O_5$ est due à LEHMANN et ses collaborateurs (6). Ceux-ci ont proposé le diagramme binaire suivant :



Ils proposent l'existence des composés suivants : 3 MgO.2 V_2O_5, 3 MgO.2 V_2O_5, 7 MgO.3 V_2O_5, MgO.V_2O_3. Tous ces composés fondent de manière incongruente. D'après ces auteurs, certains de ces composés se trouveraient sous forme de solutions solides.

Les températures de transition de phase ont été déterminées au cours du refroidissement des échantillons.

Cinq paliers de température ont ainsi été mis en évidence :

616°C entre 100 % V_2O_5 - 40 % V_2O_5 molaire

711°C entre 60 % V_2O_5 - 40 % V_2O_5 molaire

1091°C entre 40 % V_2O_5 - 20 % V_2O_5 molaire

1162°C entre 26 % V_2O_5 - 0 % V_2O_5 molaire

1524°C entre 12 % V_2O_5 - 0 % V_2O_5 molaire

LEHMANN et ses collaborateurs supposent aussi une décomposition du V_2O_5 en V_2O_3 dans la région des fortes concentrations en MgO.

Si les auteurs signalent que tous les composés fondent de manière incongruente, le tracé de leur diagramme n'est toutefois pas conforme à cette hypothèse en de nombreux points. On observe en effet que plusieurs points péritectiques se situent sur la droite verticale définissant la composition du solide (exemple : 3 MgO.2 V_2O_5, 7 MgO.3 V_2O_5). Ceci est en contradiction formelle avec la règle des phases et conduirait à admettre qu'on peut isoler dans ce diagramme un sous-système binaire sans solution solide, ne possédant pas d'eutectique !

Par ailleurs DURIF (19) a établi l'existence d'un orthovanadate 3 MgO.V_2O_5 dont il donne les caractéristiques cristallographiques. Ce composé ne figure pas dans le diagramme de LEHMANN.

ROBIJN met en doute la validité de ce diagramme des phases et propose l'existence d'un pyrovanadate 2 MgO.V_2O_5. Il confirme l'existence de l'orthovanadate déjà proposé par DURIF.

En outre, ROBIJN conteste fortement l'existence des composés 3 MgO.2 V_2O_5 et 7 MgO.3 V_2O_5 mis en évidence par LEHMANN et coll.

B.W. KING et L.L. SUBER (20) dans leur étude sur les propriétés des oxydes du Vanadium, proposent la formule 3 MgO.2 V_2O_5 pour un vanadate de Magnésium qui fond vers 810°C. Ils pensent d'autre part, que le composé MgO.V_2O_5 (qui ne figure pas dans le diagramme ci-dessus), ne serait autre qu'une solution solide de MgO dans V_2O_5 + V_2O_5 en excès.

Ainsi beaucoup d'incertitudes et de contradictions demeurent et le diagramme proposé par LEHMANN et ses collaborateurs paraît très incomplet. D'autre part, leurs mesures des températures ont été effectuées par refroidissements, ce qui entraîne des retards à la cristallisation et fausse les valeurs des températures réelles d'équilibre.

Nous pouvons faire une remarque importante concernant la pureté des produits étudiés par LEHMANN. Nous savons que le V_2O_5 est très réactif et la présence d'impureté peut influencer considérablement la formation de composés définis. Or les synthèses

des vanadates effectués par LEHMANN et ses collaborateurs ont été faites dans des creusets en alumine. Une faible quantité d'alumine a été attaquée et solubilisée dans les vanadates de magnésium. Une analyse a ainsi été pratiquée par LEHMANN et a donné le tableau de résultats suivants :

Mélanges MgO-V_2O_5	Al_2O_3	V_2O_5	MgO	MgO	V_2O_5	Différence
15 / 85	0,5	95,6	4,0	15,8	84,2	0,8
30 / 70	0,4	90,1	9,0	30,8	69,2	0,8
35 / 65	1,0	87,2	10,3	34,8	65,2	0,2
45 / 55	0,8	84,1	14,9	44,8	55,2	0,2
55 / 45	0,8	77,8	21,0	54,8	45,2	0,2
55 / 45	1,1	77,4	21,4	55,5	44,5	0,5
60 / 40	0,5	74,6	24,2	59,9	40,1	0,1
60 / 40	tr.	73,8	25,3	60,6	39,4	0,6
70 / 30	0,3	65,7	33,9	69,5	30,5	0,5
77,5/22.5	tr.	56,3	43,4	77,6	32,4	0,1
80 / 20	0,7	53,4	45,9	79,5	20,5	0,5
88 / 12	3,4	34,8	61,7	88,9	11,1	0,9
92 / 8	tr.	28,3	70,8	91,8	8,2	0,2
93.5/6.5	tr.	23,0	76,4	93,8	6,2	0,3
94.5/5.5	tr.	19,9	78,7	94,7	5,3	0,2

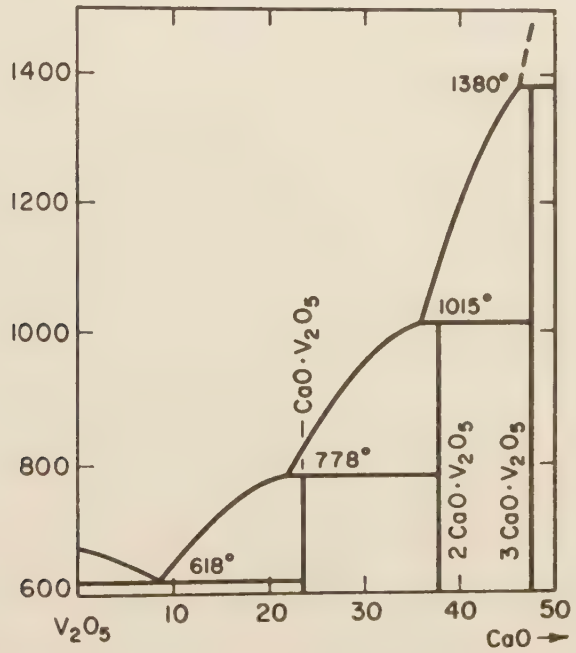
Ces valeurs représentent des pourcentages en poids.

Bien que les quantités d'Al_2O_3 soient faibles, elles peuvent provoquer un désordre non négligeable dans le réseau des composés synthétisés et perturber les observations, principalement celles par diffraction des rayons X.

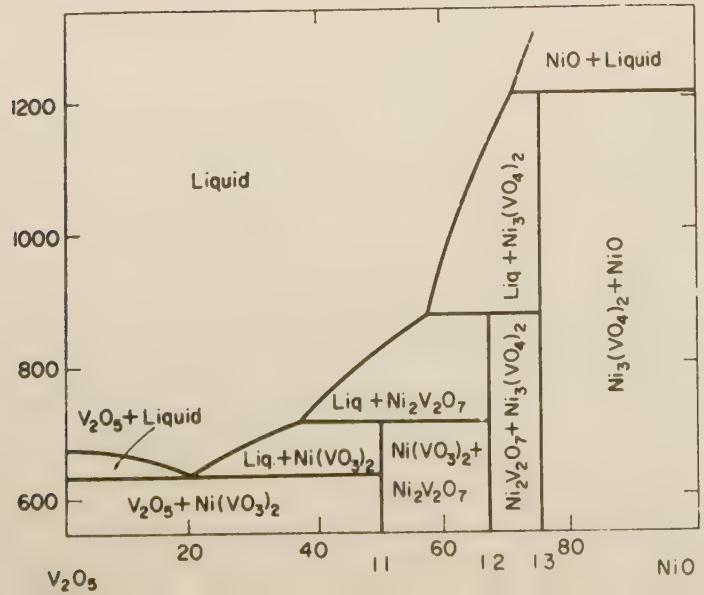
Etant donné les analogies des diagrammes des phases qui existent généralement dans une même famille de composés, nous avons d'autre part recherché dans la littérature les données concernant des systèmes $MO-V_2O_5$ ou $MgO-M'_2O_5$.

Nous avons trouvé des données intéressantes au sujet des systèmes $CaO-V_2O_5$ (21) et $NiO-V_2O_5$ (22).

$CaO-V_2O_5$



$NiO-V_2O_5$



L'étude de ces deux diagrammes binaires est fort instructive, parce qu'ils présentent de très grandes similitudes avec celui que nous nous proposons d'étudier.

Le binaire $CaO-V_2O_5$ présente l'existence de trois composés à fusion incongruente : $CaO.V_2O_5$. $2\,CaO.V_2O_5$ et $3\,CaO.V_2O_5$. Le binaire $NiO-V_2O_5$ présente les mêmes caractéristiques et les mêmes composés : $NiO.V_2O_5$, $2\,NiO.V_2O_5$ et $3\,NiO.V_2O_5$. Il importe aussi de remarquer que contrairement aux suppositions de LEHMANN, aucun des deux diagrammes ne propose une transformation de V_2O_5 en V_2O_3 par perte d'oxygène, aux faibles concentrations en V_2O_5.

D'autre part, nous nous sommes référé à d'autres binaires formés par les alcalino-terreu avec les éléments du groupe V de la classification de Mendéléef.

Ainsi MgO donne avec P_2O_5 deux types de composés : $2\,MgO.P_2O_5$ et $3\,MgO.P_2O_5$, ce dernier présentant deux formes allotropiques . et a (23), tandis que CaO donne avec P_2O_5, plusieurs composés toujours du même type, mais avec différentes formes polymorphiques (24) (25) (26) $CaO.P_2O_5$, $2\,CaO.P_2O_5$ alpha, $3\,CaO.P_2O_5$ alpha, $CaO.P_2O_5$.

Il ressort de l'analyse des diagrammes des phases des systèmes voisins du système $MgO-V_2O_5$, que certains vanadates de magnésium signalés dans la littérature comme $3\,MgO.2\,V_2O_5$, $7\,MgO.\,3\,V_2O_5$ sont peu vraisemblables. Par analogie avec les vanadates de calcium et de nickel, il semble par contre que l'hypothèse d'une fusion

incongruente de tous les vanadates de magnésium soit probable.

Il apparait de toute évidence que les données existant dans la littérature sont trop contradictoires et insuffisantes au stade actuel pour décrire d'une manière conforme le diagramme des phases du système. Le seul diagramme existant, et dû à LEHMANN et coll., semble contenir plusieurs erreurs et omissions. Il est de toute façon non conforme aux exigences théoriques.

CHAPITRE II : METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

II.1. Préparation des échantillons.

Nous avons préparé nos échantillons en utilisant des oxydes fournis par les établissements Noury et Baker (Hollande). Les puretés de MgO et V_2O_5 sont respectivement 99,0 % et 99,7 %. Les pertes d'eau sont pour MgO : 5,3 % (600°/4 H) et pour V_2O_5 = 0,3 % (500°/4 H).

Nous avons apporté un soin particulier à la confection des mélanges afin de réaliser un contact aussi uniforme et efficace que possible.

Toutes les poudres ont été systématiquement passées au tamis ASTM n° 325 afin d'avoir une granulométrie uniforme inférieure à 44 µ.

Les mélanges sont réalisés sous alcool absolu. Le séchage a lieu pendant l'agitation à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant et d'une lampe à Infra-Rouge Philips 500 W (toute l'opération durant 3 à 4H). Le mélange sec obtenu est à nouveau broyé

et façonné en pastilles. Pour cela, nous avons utilisé un moule en acier trempé dont le piston a un diamètre de 1 cm.

Pour éviter toute contamination des échantillons par le fer, le moule a été recouvert d'une mince pellicule de chrome sur les parties directement en contact avec la poudre (la poudre de MgO est fortement abrasive et est la cause du grippage fréquent du piston dans le moule).

La fabrication des pastilles a lieu de la manière suivante : de 0.80 à 1 g de poudre est mélangé 1 à 2 gouttes de liant (solution aqueuse de dextrine à 7 %) ou deux gouttes de paraffine liquide.

La compression dans le moule est toujours uniforme : 2,7 T/cm^2. Afin d'éviter le collage de la pastille sur le piston et le contre-piston, nous avons placé de chaque côté une rondelle de Mylar. La pastille ainsi obtenue (parfaitement cylindrique) est prête à subir le traitement thermique désiré.

Afin d'étudier la surface des échantillons après traitement thermique, au microscope optique en réflexion et au moyen de la microsonde électronique, il a été nécessaire de pratiquer un enrobage à l'araldite. Nous avons ainsi utilisé un mélange d'araldite F, de durcisseur 905 et de quelques gouttes d'accélérateur (fabrication:CIBA). Le mélange visqueux ainsi obtenu est versé sur l'échantillon dans une enceinte maintenue sous un vide primaire. Après environ 1 heure de dégazage, l'échantillon enrobé est placé dans une

étuve à 140°C. Au bout de quelques heures,l'araldite durcit en polymérisant ce qui donne une forte cohésion à l'échantillon et facilite ainsi l'opération de polissage.

Pour les études microscopiques en réflexion aussi bien que pour la microsonde,il est nécessaire d'opérer sur des surfaces bien polies. Pour cela, les échantillons enrobés sont dégrossis sur des papiers au carbure de Silicium de différentes granulométries, puis sur des plaques de verre recouvertes de toile de nylon ou de feutre, sur lesquels on dépose une poudre d'alumine d'environ 1µ. A ce stade, les échantillons ne doivent plus avoir de relief.

Enfin, pour finir le polissage, il est nécessaire d'affiner les limites des différentes phases, de supprimer les griffes. Pour cela nous avons passé l'échantillon sur l'envers de feuilles de papier photographique et en utilisant de la pâte diamentée de 7 µ et 1 µ.

Remarque : Tous nos polissages ont été effectués à sec, car la phase interstitielle de nos échantillons est très sensible à l'humidité.

Pour les études à la microsonde électronique, il est en outre nécessaire, d'évaporer une couche conductrice (cuivre, carbone) d'environ 100 Å, afin d'en assurer la conductivité et d'éviter ainsi l'accumulation de charges électriques qui produiraient un déplacement du faisceau. Cela permet aussi d'évacuer la chaleur due à l'impact des électrons.

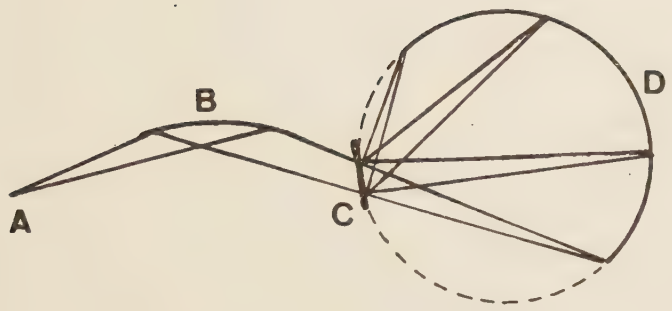
II.2. Les appareils utilisés.

II.2.a. Analyses radiocristallographiques

Après traitement thermique, les produits de réactions ont été soumis à un examen radiocristallographique, par la méthode Debye-Scherrer, au moyen d'un diffractomètre de Rayonx X Philips PW 1010, équipé d'un goniomètre à compteur Geiger. Dans toutes nos mesures, nous avons utilisé une anticathode de Cuivre, une fente d'émergence des Rayons X de 0°,2, un filtre en Nickel, une ouverture du compteur Geiger de 0°,2. Les intensité diffractées sont enregistrées à l'aide d'un appareil potentiométrique. Les vitesses de déplacement du goniomètre sont de 1° (2 θ)/mn et 0,5° (2 θ)/mn. Cette dernière vitesse n'a été utilisée que pour identifier avec la plus grande exactitude la position des angles de Bragg qui nous ont permis de déterminer les distances interréticulaires ainsi que les pics caractéristiques des k_{α_2} aux grands angles (27).

Nous avons balayé à l'aide du goniomètre, la région $0^\circ < 2\theta < 90^\circ$ à chaque essai sous les conditions invariables de 30 kV.24 mA pour l'alimentation de l'anticathode.

Pour les études comparatives d'échantillons, nous avons préféré utiliser la Camera de Guinier de Wolf, qui permet de relever simultanément quatre spectres de diffraction, tout en utilisant de faibles quantités de produit. Cette caméra est composée essentiellement d'un cristal à double courbure qui permet de focaliser sur la poudre un faisceau monochromatique faiblement divergent. (Fig. II. 1).



A source de rayons X
B monochromateur
C échantillon
D film

Fig II. 1 Schéma de la Caméra de Guinier - de Wolf.

Les échantillons, après traitement thermique, sont finement broyés dans un mortier en agate. Les poudres doivent être très fines afin d'obtenir des raies uniformes. Elles sont alors étalées en couches fines sur du papier cellophane ou du mylar dans le porte échantillons, en utilisant de l'hexachlorobutadiène comme liant qui sèche très rapidement.

Les conditions ont été les suivantes : alimentation du tube à anticathode de cuivre : 40 kV - 20 mA , pose : 2 h 30.

Le papier photographique utilisé a été fourni par Gevaert: Structurix D 10. Nous avons utilisé du Phen X (Kodak) comme révélateur.

Nous avons de plus enregistré les transformations polymorphiques de composés à l'aide d'une caméra haute température (28) (29). Celle-ci est du même type que celle décrite plus haut, mais est en plus équipéed'un four et d'un système qui permet d'enregistrer en continu, le spectre de diffraction du produit chauffé, grâce à un déroulement progressif du film. Ces mesures ont été réalisées

grâce à l'obligeance des établissements Enraf-Nonius (Delft-Hollande que nous prions de trouver ici l'expression de notre gratitude.

II.2.b. L'analyse thermique différentielle.

Rappelons qu'en analyse thermique différentielle, l'échantillon à étudier est comparé à un échantillon de référence, inerte thermiquement (Al_2O_3 frittée). La différence de température entre les deux échantillons est enregistrée au cours d'une élévation régulière de la température (3o). Les différentes transformations au sein de l'échantillon qu'on étudie mettent en jeu des énergies calorifiques qui se traduisent par des variations de température. On enregistre alors la courbe $T = f(t)$.

Schéma du montage. (Fig.II.2).

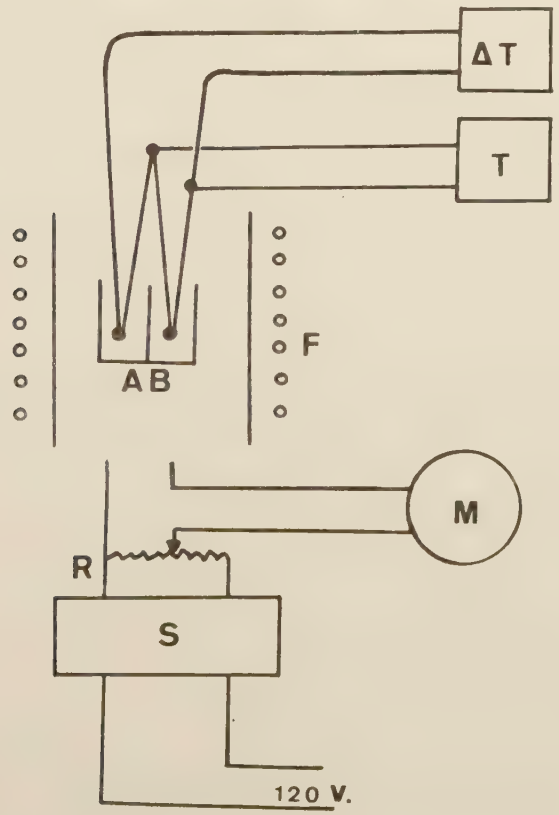


Fig.II.2 - Schéma du montage de l'analyse thermique différentielle.

Le creuset en platine à deux compartiments, renferme les deux échantillons dans chacun desquels plonge un thermocouple Pt-Pt/Rh(10 %).

Le four F à élément de crucilite (SiC) est alimenté au moyen d'un auto-transformateur (R) actionné par un moteur M. L'alimentation est stabilisée (S) afin d'avoir une montée de température régulière. La vitesse de chauffage utilisée est:8°/mn.

Pour déterminer la température de début des phénomènes thermiques, il a été nécessaire de repérer la température au moyen d'un étalon : nous avons utilisé pour cela la transformation polymorphique du quartz β en quartz α à 573°C. En répétant plusieurs fois la même mesure, il est alors possible d'estimer la température de début d'un phénomène à $\pm$ 1°C dans la région de 500°C et de $\pm$ 2,5°C dans la région de 1000°C.

Les échantillons sous forme de poudre de granulométrie constante ($\leqslant 44\mu$) ont été étudiés de deux manières différentes :

- sans prétraitement thermique, afin de repérer la température de début des réactions de formation de vanadates,

- après avoir déterminé les températures de réaction, nous avons étudié les échantillons préalablement soumis à un traitement thermique destiné à éliminer les phénomènes dûs aux réactions de synthèse et dans le but d'obtenir une meilleure reproductibilité des pics endothermiques, témoins de l'apparition des phases liquides.

II.2.c la conductivité électrique.

La conductivité électrique permet de mesurer, en continu, la variation de la résistance électrique d'un échantillon, en fonction de la température. L'apparition d'une phase liquide dans un mélange de solides soumis à une réaction se traduit par une brusque et forte diminution de la résistance électrique.

Le principe de construction de l'appareil a été décrit par HENSLER et HENRY (31) et R. CYPRES et B. VAN OMMESLAGHE (32).

Nous avons modifié ce type d'appareil décrit dans la littérature en l'équipant d'un dispositif permettant d'effectuer les mesures sous vide ou sous atmosphère contrôlée.

L'appareil réalisé dans notre laboratoire est schématisé dans la figure suivante. (Fig.II.3.).

Le tube porte échantillon a été conçu de telle sorte qu'il soit étanche à haute température en vue d'effectuer les mesures sous vide. Le détail de la réalisation pratique est représenté dans le schéma (II.4.).

Le tube choisi est en alumine frittée (origine : Etablissements Desmarquest-Paris), ce qui permet d'atteindre une température de 1500°C sans craindre de déformation ni de porosité excessive. Ce tube est recouvert d'une feuille de platine qui constitue un blindage en mettant le conducteur central à l'abri des perturbations provoquées par le courant de chauffage du four.

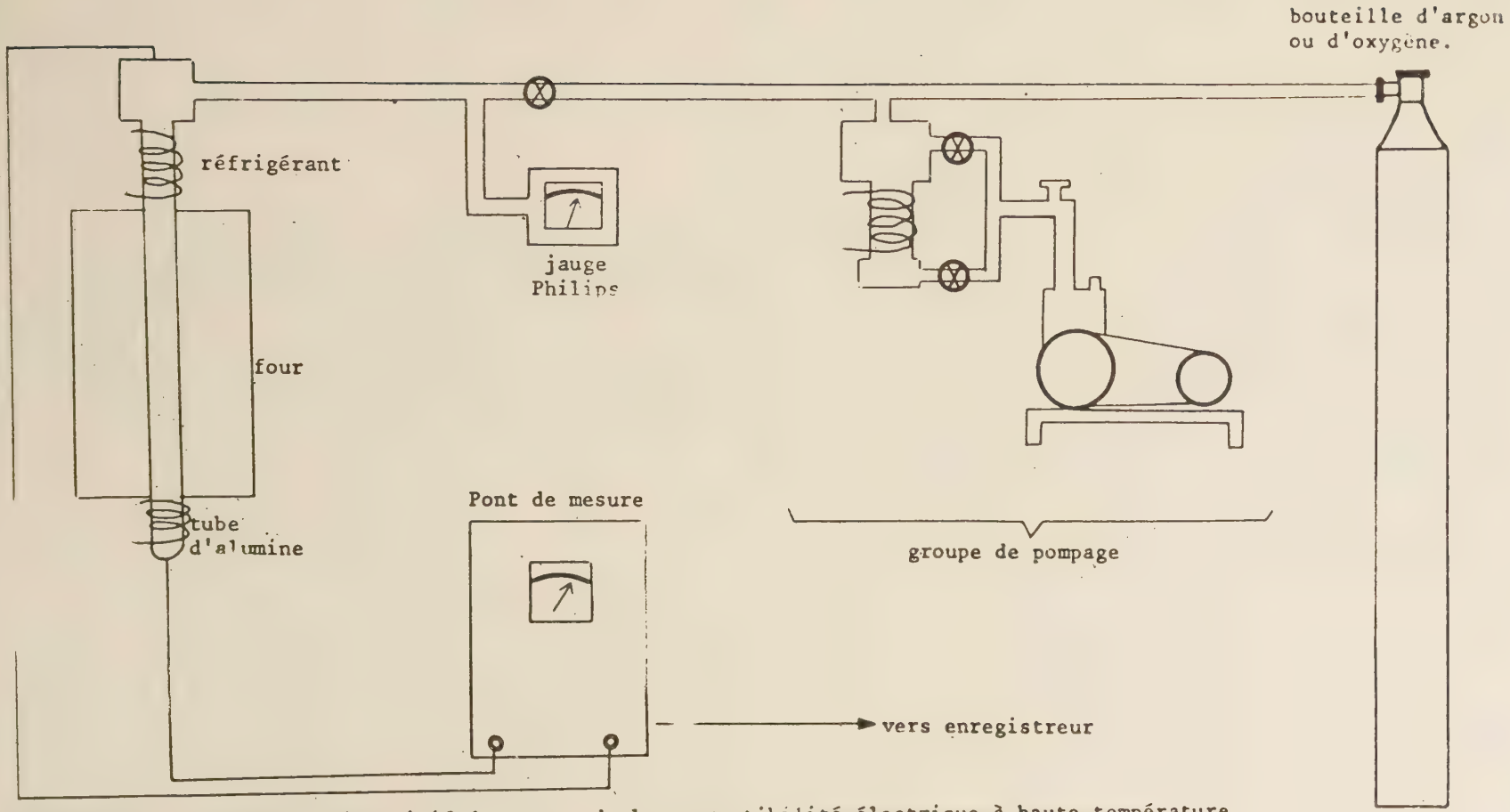


Figure II 3 : Schéma du dispositif de mesure de la conductibilité électrique à haute température.

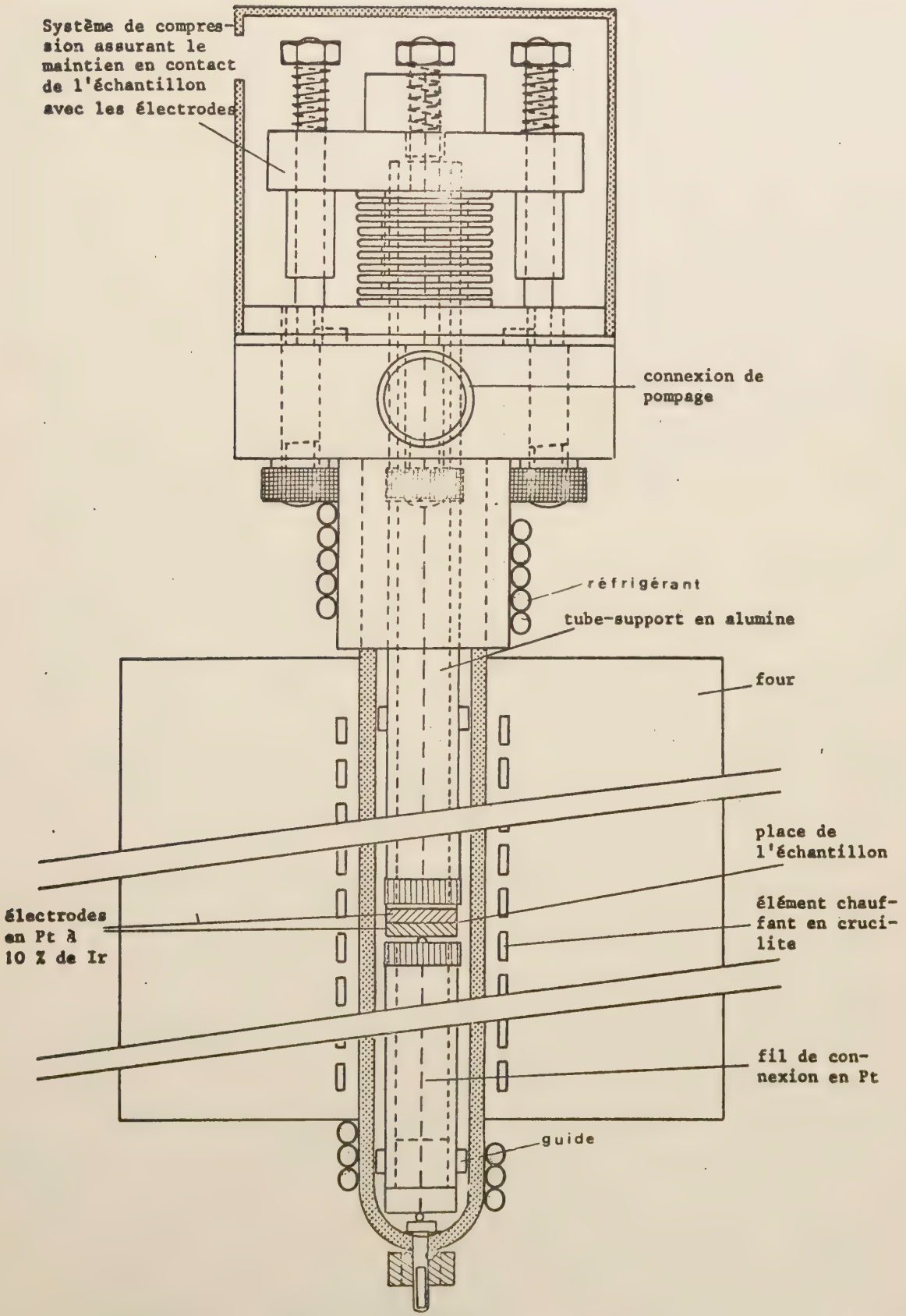


Figure II.4. : détail du conductimètre.

Ce tube est soudé, à sa partie supérieure, à un manchon en laiton dont l'ouverture latérale permet d'accéder à l'atmosphère désirée.

A l'intérieur de ce tube, un système de tiges réfractaires, contenant le thermocouple et les fils de contact, maintiennent l'échantillon entre deux électrodes en Pt à 10 % Ir et reliés à un pont de mesure Lemouzy. Lorsqu'une phase liquide apparaît, l'échantillon a tendance à s'affaisser, mais la tige réfractaire supérieure s'appuyant sur une tige flexible, maintien le contact.

Lorsque la phase liquide apparue est trop importante, l'affaissement brutal entraîne une rupture du contact, qui est immédiatement enregistré au résistivimètre.

Le chauffage du four se fait d'une manière continue et régulière, à l'aide d'un autotransformateur entrainé par un moteur L'élément chauffant est en cricilite (SiC), la vitesse de chauffage est de 6°C/minute.

Les mesures sont effectuées en courant alternatif, afin d'éviter les transports ioniques, sous une tension de 5 volts à 50 cycles /seconde et permettent d'atteindre 5.10^8 Ω.

II.2.d. La Microscopie optique.

Les examens microscopiques ont été effectués sur un microscope Leitz-Wetzlar, du type ortholux. Celui-ci équipé pour les examens par réflexion et transmission, nous a permis d'étudier nos échantillons en surfaces polies ou en lames minces.

Les Microphotographies ont été réalisées sur film Gevaert Scientia 42 A 56 à l'aide d'une caméra 9 x 12 cm montée sur le microscope.

II.2.e. L'analyse par microsonde électronique.

A - Méthodes expérimentales d'examen.

L'examen d'un échantillon par microsonde consiste à le soumettre à un bombardement d'électrons et à observer les phénomènes résultants, qui sont :

1) l'émission d'un spectre de Rayons X caractéristiques des éléments présents.

2) la réflexion d'électrons appelés dans ce cas "électrons rétrodiffusés"

3) l'absorption d'électrons (électrons absorbés).

Le faisceau électronique est engendré et focalisé dans un canon à électrons vertical composé d'une source et du système optique (électro-aimants, condenseurs, diaphragme etc..). Dans l'appareil dont nous disposons (JEOL type JXA 3 A - fig II.5.), le canon est situé entre deux spectromètres à rayons X équipés chacun d'un jeu de trois cristaux analyseurs et d'un compteur proportionnel.

Schéma général de la Microsonde électronique JEOL JXA 3A équipée de 2 spectrographes

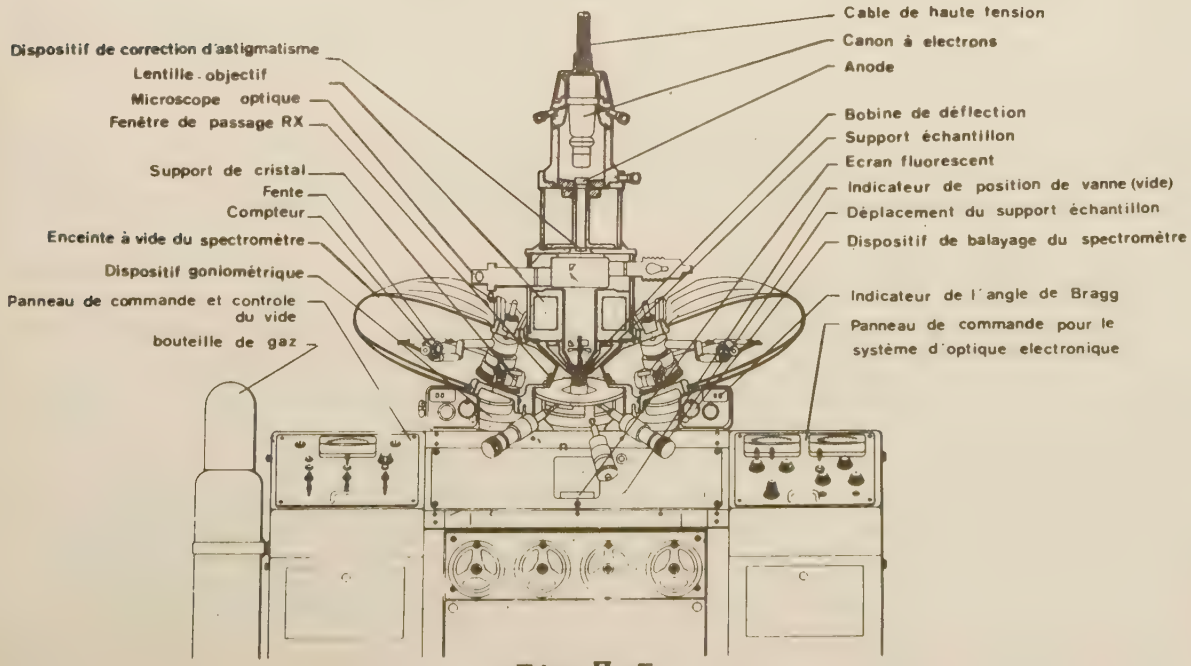


Fig II.5.

Il contient aussi un couple de capteurs d'électrons prévus pour l'obtention d'images électroniques. Le domaine de mesure des spectromètres s'étend du Bore à l'Uranium. Les rayons X sont captés sous un angle de 20° par rapport au plan de l'échantillon.

La tension d'accélération du faisceau d'électrons peut être choisie entre 5 et 50 kV : le diamètre de la sonde peut varier de 0,5 à 500μ. Des plaques déflectrices permettent un balayage par le faisceau électronique d'une portion de surface de l'échantillon.

Les signaux captés par les compteurs sont transmis soit à deux baies de comptages classiques, soit à deux oscillographes cathodiques. Ces derniers permettent l'observation des images fournies par les électrons absorbés et les électrons rétrodiffusés. Ils permettent aussi d'obtenir une image de la distribution d'un élément choisi dans l'échantillon en utilisant le rayonnement X. Les grossissements de ces images peuvent varier de 300 à 10.000 fois. Le pouvoir de résolution est de 0.5μ. Rappelons brièvement, afin de faciliter l'interprétation de ces images, que :

- les électrons rétrodiffusés fournissent une image topographique généralement plus sensible que l'image obtenue au microscope optique.

- le nombre des électrons rétrodiffusés dépend du nombre atomique Z des éléments qui constituent l'échantillon. L'image sur l'écran de l'oscillographe sera d'autant plus lumineuse que Z est plus grand. Sur les photographies, les plages foncées correspondent aux éléments les plus légers.

- l'image en électrons absorbés, au contraire, sera d'autant plus plus lumineuse que Z sera faible. Les plages foncées correspondent aux éléments les plus lourds.

- L'image X donne la répartition d'un seul élément de l'échantillon. Elle se décèle par des tâches lumineuses correspondant aux signaux reçus par les compteurs. Les zones lumineuses correspondent à des plages de fortes concentrations de l'élément étudié. les zones obscures indiquent l'absence de l'élément.

- on peut encore déterminer la répartition d'un seul élément suivant une direction en la balayant à l'aide du faisceau électronique (line scanning).

B. L'utilisation de la microsonde en analyse quantitative.

Les relations entre l'intensité du rayonnement X émergent et la concentration d'un élément sont régies par des interactions entre des rayons X, des électrons et de la matière.

Il en résulte que le signal émis par un élément donné dépend non seulement de sa concentration, mais encore des concentrations de tous les éléments présents dans l'échantillon (33).

J. PHILIBERT (34) a mis au point une méthode qui permet de calculer la concentration d'un élément dans une matrice, à partir de l'intensité des rayons X émis par cet élément.

Posons que le rapport des intensités mesurées pour l'échantillon et l'étalon est donné par :

$$T_R = \frac{I_{ech}}{I_{et.}} = \frac{W_{ech}}{W_{et.}} \cdot \frac{F_{ech}}{F_{et}}$$

où $W_{ech.}$ et $W_{et.}$: sont les titres massiques de l'échantillon et de l'étalon.

F_{ech} et F_{et} : sont des fonctions qui traduisent les interactions entre les rayonnements et la matière. d'après Philibert

$$F = \frac{1}{(1 + \frac{\chi}{\sigma})\left[1 + (\frac{1}{1+h} \cdots)\right]}$$ où

$\chi = \frac{\mu}{\rho} \cdot \operatorname{cosec} \theta$; μ est le coefficient d'absorption moyen

$= \sum C_i \cdot \mu_i$

$\theta = 20°$ (take-off angle); $\frac{1}{\sin\theta} = 2{,}92$

$h = 1{,}2 \frac{A}{Z^2}$, tabulé par Philibert (p.63 tableau V)

σ = mesure l'absorption des électrons. Ces valeurs ont été tabulées par Philibert (Tableau I p. 23). Nous avons cependant préféré utiliser une correction introduite par DUNCUMB et SHIELDS (35) en nous basant sur un travail d'interprétation quantitative réalisé dans notre laboratoire (36). Nous avons donc calculé suivant la relation

$$\sigma = \frac{2{,}39.10^5}{E_o^{1,5} - E_c^{1,5}}$$

E_o représente la tension d'accélération des électrons incidents (15 KV et 25 KV), tandis que E_c représente la tension critique d'excitation des raies kα des vanadium et magnesium.

$$E_c^V = 5{,}5 \text{ KV} \quad \text{et} \quad E_c^{Mg} = 1{,}3 \text{ KV} \qquad (37)$$

Les calculs donnent, en appliquant la formule de DUNCUMB et SHIELDS, des valeurs pour σ qui sont assez différentes de celles proposées par Philibert (.65. I.I.)

	Valeurs calculées		Valeurs données par Philibert	
	15 KV	25 KV	15 KV	25 KV
σ Mg	4 220	1939	5 900	2 550
σ V	5 300	2132		

Les coefficients d'absorption des raies Mg Kα et V Kα par les éléments présents Mg, V et O sont donnés dans le tableau suivant :

Absorbant \ Emission	Mg	V
Mg	464	153
V	4178	90
O	2433	51

(38)

Dans les tableaux suivants (tableaux 1, 2 et 3), nous avons calculé la fonction F et l'intensité relative $\frac{I}{I_0}$ en fonction du titre massique pour MgO et V_2O_5.

Les principaux calculs effectués dans les colonnes sont les suivants :

Les calculs donnent, en appliquant la formule de DUPOUY et SHIELDS, des valeurs pour σ qui sont assez différentes de celles proposées par Philibert (p.63. I.I.)

	Valeurs calculées		Valeurs données par Philibert	
	15 KV	25 KV	15 KV	25 KV
σ Mg	4 228	1935	5 900	2 550
σ V	5 300	2132		

Les coefficients d'absorption des raies Mg Kα et V Kα par les éléments présents Mg, V et O sont donnés dans le tableau suivant :

Radiation Absorbants Kα	Mg	V
Mg	464	153
V	4178	98
O	2433	51

(38)

Dans les tableaux suivants (tableaux 1, 2 et 3), nous avons calculé la fonction F et l'intensité relative $\frac{I}{I_o}$ en fonction du titre massique pour MgO et V_2O_5.

Les principaux calculs effectués dans les colonnes sont les suivants :

$\bar{Z}$ représente le nombre atomique moyen de l'échantillon

$\bar{Z} = \sum W_i Z_i$) avec W_i = titre massique de chaque élément et $Z_{Mg} = 12$, $Z_V = 23$ et $Z_O = 8$. $\bar{Z}$ permet de calculer h.

La figure (II.6) donne la courbe d'étalonnage de $\frac{I}{I_o}$ = f(concentration massique) calculée pour deux tension d'excitation 15 KV et 25 KV. Nous remarquons que l'absorption est quasi nulle pour le Vanadium et que l'intensité des rayons X émis par l'excitation de cet élément est simplement proportionnelle à sa concentration massique.

Le Magnésium, par contre, est fortement absorbé et cela d'autant plus que la tension est plus élevée, ce qui confirme les résultats trouvés par BIRKS (37).

	Pourcentage dans le mélange de:			$\bar{z} = \sum_i V_i z_i$	$\frac{h}{1+h}$	$\bar{P}_V$	$\bar{P}_{Mg}$	$\bar{P}_V = \bar{P}_V \sin\alpha$	$\bar{P}_{Mg} = \bar{P}_{Mg} \sin\alpha$
H_2O	Mg %	V %	O %						
0 %	60	0	40	10,4	0,194	112,2	1252,0	327,6	3655,8
9 %	59,4	0,56	40,0	10,46	0,194	111,85	1272,0	326,6	714,2
5 %	57	2,8	40,2	10,70	0,187	110,5	1359,5	322,7	3969,7
0 %	54	5,6	40,4	11,00	0,187	108,7	1467,5	317,4	4285,1
5 %	51	8,4	40,6	11,30	0,187	106,96	1577,4	312,3	4606,0
0 %	48	11,2	40,8	11,60	0,167	105,2	1683,5	307,2	4915,2
0 %	42	16,8	41,2	12,20	0,167	101,7	1899,2	297,0	5545,7
0 %	36	22,4	41,6	12,80	0,160	98,3	2115,0	287,0	6175,9
0 %	30	28,0	42,0	13,40	0,160	94,8	2330,9	276,8	6803,9
0 %	24	33,6	42,4	14,00	0,153	91,3	2546,9	266,6	7436,9
0 %	18	39,2	42,8	14,60	0,138	87,8	2762,6	256,4	8066,8
0 %	12	44,8	43,2	15,20	0,138	84,3	2978,5	246,2	8697,2
6 %	9	47,6	43,4	15,50	0,1304	82,55	3086,4	241,0	9012,3
0 %	6	50,4	43,6	15,80	0,1304	80,8	3194,3	235,9	9327,4
5 %	3	53,2	43,8	16,10	0,1304	79,1	3302,3	231,0	9642,7
[illegible]	0,6	55,5	43,9	16,34	0,1304	77,7	3389,7	226,9	9898,0
0	0	56	44	16,40	0,1304	77,3	3410,2	225,8	9957,8

Tableau I : Calcul des valeurs de [illegible] pour différentes compositions

% massique en MgO	fonction F		$\frac{I}{I_o} = \frac{W_{ech.}}{W_{et.}} \cdot \frac{F_{ech.}}{F_{et.}}$	
	F_V	F_{Mg}	$(I/I_o)_V$	$(I/I_o)_{Mg}$
100	0,9235	0,4592	0	1,00
99	0,9308	0,4550	0,00975	0,981
95	0,9317	0,4387	0,0488	0,907
90	0,9330	0,4177	0,0978	0,818
85	0,9340	0,3977	0,147	0,736
80	0,9361	0,3874	0,196	0,6696
70	0,9382	0,3548	0,295	0,540
60	0,9405	0,3293	0,394	0,430
50	0,9425	0,3048	0,494	0,322
40	0,9448	0,2848	0,594	0,248
30	0,9475	0,2722	0,695	0,169
20	0,9499	0,2573	0,796	0,112
15	0,9509	0,2501	0,847	0,082
10	0,9518	0,2422	0,897	0,053
5	0,9528	0,2349	0,948	0,026
1	0,9537	0,2293	0,989	0,0049
0	0,9538	0,2280	1,00	0

Tableau 2. Valeurs de $\frac{I}{I_o}$ à 15 kV

100	0,842	0,2532	0,00	1
99	0,843	0,2496	0,009	0,975
90	0,847	0,2200	0,095	0,782
80	0,854	0,1980	0,191	0,625
70	0,858	0,1749	0,288	0,481
50	0,867	0,1417	0,485	0,280
30	0,878	0,1228	0,690	0,145
20	0,883	0,1123	0,791	0,089
10	0,887	0,1055	0,894	0,042
5	0,890	0,1012	0,947	0,020
0	0,893	0,0974	1	0

Tableau 3. Valeurs de $\frac{I}{I_o}$ à 25 kV

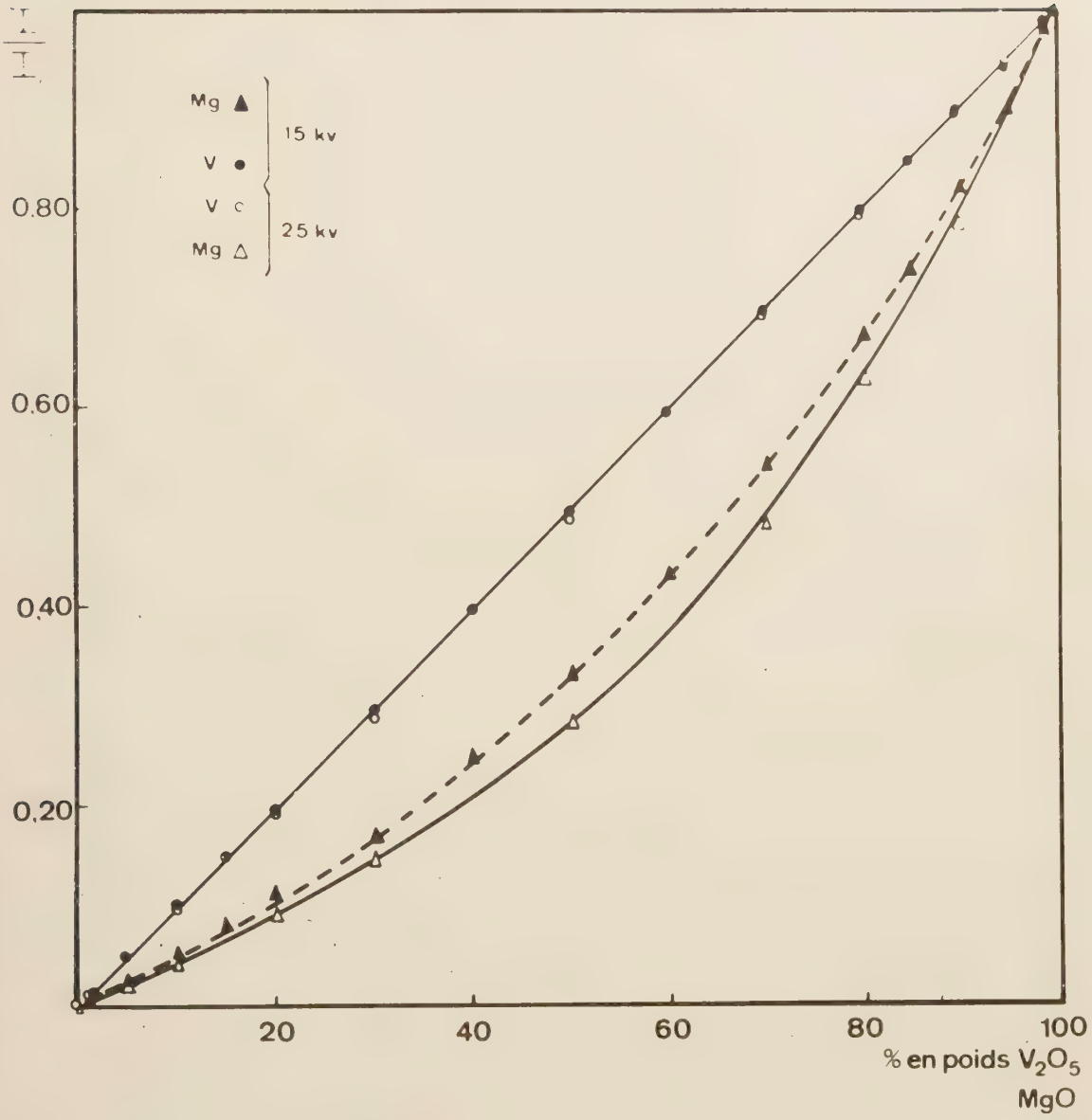


Fig. II.6. Courbe d'étalonnage du Vandium et du Magnésium en fonction du titre massique de MgO et V_2O_5.

On peut tirer comme conclusion de ce calcul qu'il sera préférable de se référer aux comptages du vanadium pour déterminer la composition des phases binaires et de déduire par différence la teneur en MgO. En effet, les grandeurs que l'on utilise dans les calculs de F sont connues avec une certaine imprécision. (Valeurs de σ données par Philibert (34) et correction de Duncumb- et- Shields). Aussi l'absorption quasi nulle du Vanadium par le Magnésium se tarduit-elle par une droite surtout à 15 kV et cette imprécision n'affectera pas l'étalonnage de V_2O_5. Par contre, vu la forte absorption de Magnésium par le Vanadium, des erreurs fort importantes se trouvent introduites dans le cas de MgO.

APITRE III. ETUDE DES COMPOSES BINAIRES ET ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME DES PHASES DU SYSTEME $MgO-V_2O_5$.

Ce chapitre est consacré à l'étude des composés binaires $MgO-V_2O_5$ et à l'établissement du diagramme des phases de ce système.

Nous avons tout d'abord procédé à une étude systématique de tous les composés stoechiométriques signalés dans la littérature et nous avons aussi étendu cette étude à d'autres mélanges afin d'élargir le domaine d'investigation.

Tous ces composés ont été traités à différentes températures pendant plusieurs heures, puis trempés rapidement à l'air.

Afin d'établir le diagramme des phases, il est nécessaire de repérer les températures d'apparition des phases liquides et de délimiter les domaines de stabilité des composés identifiés. Nous avons en outre complété cette étude en recherchant les transformations polymorphiques qui peuvent exister à haute température.

La courbe du liquidus, dans le domaine de très forte concentration de V_2O_5 a été calculée en utilisant la formule de Clausius-Clapeyron.

III.A. Etude des composés binaires.

III.A.1. Analyse des phases par diffraction des rayons X

Nous avons procédé, à l'aide de la Caméra de Guinier-de Wolf, à l'étude de tous les composés stoechiométriques proposés dans la littérature, et dont le rapport molaire $\frac{MgO}{V_2O_5}$ varie de $\frac{1}{2}$ à 3.

La composition des mélanges étudiés figure dans le tableau III.A.1

rapport molaire MgO/V_2O_5	1/2	1	3/2	2	7/3	3
Composé correspondant	$MgO.2\ V_2O_5$	$MgO.V_2O_5$	$3\ MgO.2\ V_2O_5$	$2\ MgO.V_2O_5$	$7\ MgO.3V_2O_5$	$3.MgO.V_2O_5$

Tableau III.A.1 Rapport molaire - composés.

III.A.1.a) Au-dessous de 760°C. La figure III.1. représente les radiogrammes des différents composés traités à 700° pendant 23h.

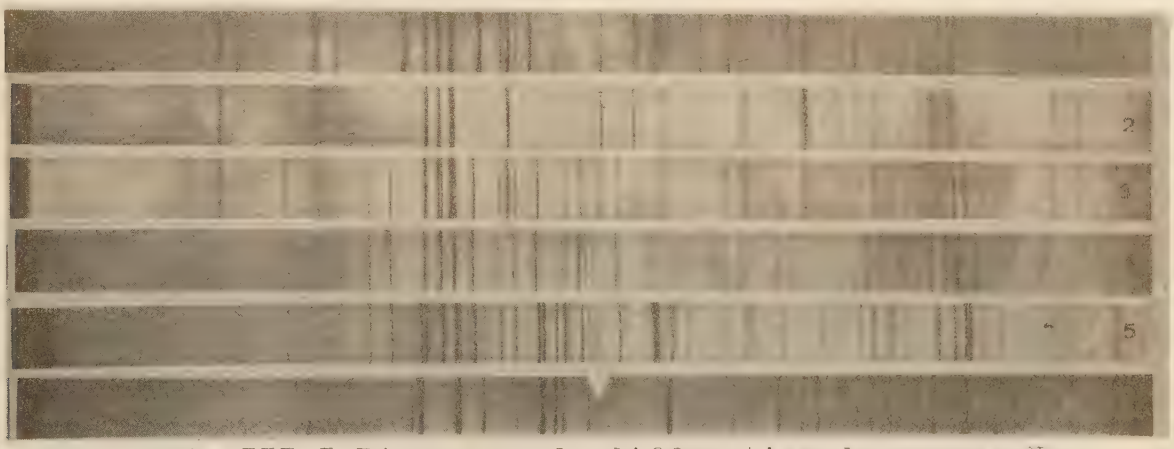


Fig.III.I Diagramme de diffraction de rayons X (Guinier de Wolf): 40 kV,20mA,2h.30 K...

I) $MgO._2V_2O_5$: 600°C/20h.
2) $MgO.V_2O_5$: 700°C/23h.
3) $_3MgO._2V_2O_5$: " "
4) $_2MgO.V_2O_5$: 700°C/23h.
5) $_7MgO._3V_2O_5$: 700°C/23h.
6) $_3MgO.V_2O_5$: " "

On constate, en observant cet ensemble de spectres, que seuls les composés $MgO.V_2O_5$, $2\ MgO.V_2O_5$ et $3\ MgO.V_2O_5$ donnent lieu à un diagramme de diffraction spécifique, qui peut être attribué à un composé défini. Les raies de diffraction observées pour $3\ MgO.V_2O_5$ correspondent avec celles signalées par Durif (19) pour l'orthovanadate de Magnésie $Mg_3\ V_2O_8$, confirmant ainsi les

observations de cet auteur.

Tous les autres mélanges conduisent à un diagramme de diffraction résultant de la combinaison de plusieurs phases. Il en est ainsi plus particulièrement des composés signalés par LEHMANN (6) et KING (20) :

- $MgO._2V_2O_5$ Aucune raie n'apparaît à 700°C, ce qui montre que nous avons à faire à une phase liquide. A 600°C on obtient des raies X caractérisant le mélange de $MgO.V_2O_5$ et de V_2O_5. Nous obtenons le même mélange de raies pour le composé voisin : 93% V_2O_5, 7% MgO en poids, traité à 650°C pendant quelques heures.
- $_3MgO._2V_2O_5$ est formé de raies caractérisant les composés $_2MgO.V_2O_5$ et $MgO.V_2O_5$, c'est donc un mélange. $Mg_3V_4O_{13}$ n'existe pas.
- $_7MgO._3V_2O_5$ est aussi un mélange de $_2MgO.V_2O_5$ et $_3MgO.V_2O_5$ ce qui infirme l'existence du composé $Mg_7V_6O_{22}$.

III. A 1 b. de 760°C à 1100°C (Fig. (III.2)

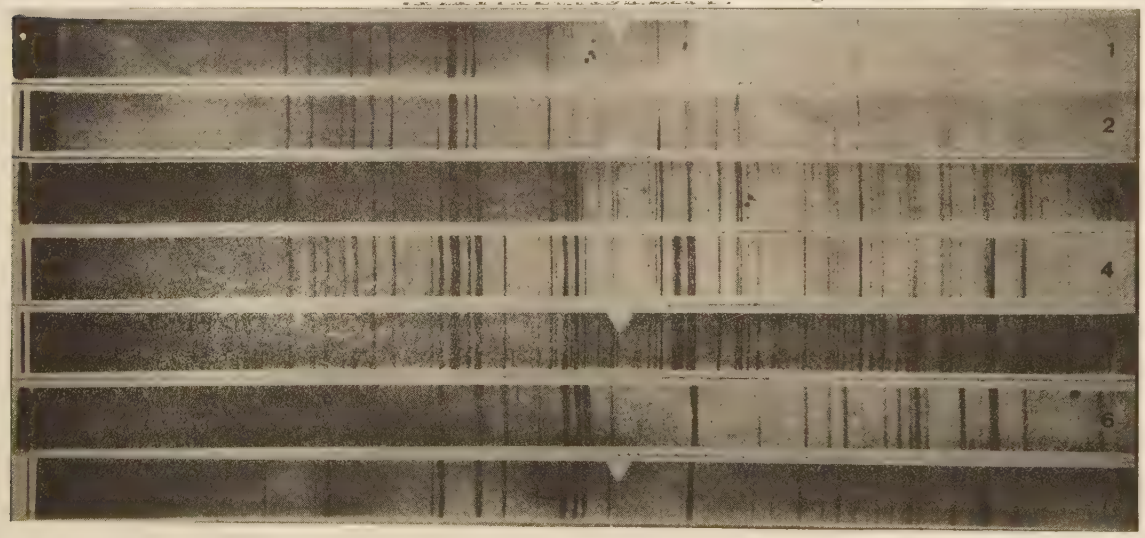


Fig.III.2- Diffraction R X 40 Kv 20 mA, 2h.30, Cu K.
I)$MgO.V_2O_5$ 850/21h. 2)$_3MgO._2V_2O_5$ 950/8h. 3)$_2MgO.V_2O_5$ 850/21h.
4)$_7MgO._3V_2O_5$ 800/45h. 5)$_7MgO._3V_2O_5$ 1000/95h. 6)$_3MgO.V_2O_5$ 850/21h.
7)$_3MgO.V_2O_5$ 1150/46h.

Remarquons tout d'abord que les composés $MgO.V_2O_5$ et $2\ MgO.V_2O_5$ donnent des spectres différents au-delà de 760°C; par contre, le composé $3\ MgO.V_2O_5$ donne le même spectre et demeure inchangé.

D'autre part, les mélanges $MgO.V_2O_5$, $3\ MgO.2\ V_2O_5$ et $2\ MgO.V_2O_5$ donnent un même diagramme de diffraction X. Ceci peut s'expliquer en admettant, soit qu'il se forme un nouveau composé, $MgO.V_2O_5$ et $2\ MgO.V_2O_5$ étant instables dans ce domaine de température, soit que l'un deux est instable et que l'autre se transforme en une variété polymorphique. Par analogie avec les diagrammes des phases des systèmes $CaO.V_2O_5$ (21) et $NiO.V_2O_5$ (22), c'est la seconde hypothèse qui est la plus probable. Nous admettrons donc momentanément comme base de travail que le composé $MgO.V_2O_5$ est instable entre 760°C et 1100°C et que le composé $2\ MgO.V_2O_5$ subit une transformation polymorphique vers 760°C. Nous verrons ultérieurement que les analyses par microsonde électronique confirment cette hypothèse.

Enfin le mélange $7\ MgO.3\ V_2O_5$, au-dessus de 760°C, donne un spectre [illegible], dont les raies sont communes à celles du composé $3\ MgO.V_2O_5$ et à celles du composé inconnu. Dans ce domaine de température, comme au-dessous de 760°C, le composé $7\ MgO.3\ V_2O_5$ ne serait autre qu'un mélange de $3\ MgO.V_2O_5$ et de la variété $2\ MgO.V_2O_5$.

Nous avons aussi traité le mélange $MgO.2\ V_2O_5$ à 800°C pendant 24h. Son spectre de diffraction, après trempe, n'a donné aucune raie, ce qui confirme son état liquide à cette température. Par contre, après un essai de cristallisation à 600°C pendant 60 h, nous avons obtenu un ensemble de raies caratéristiques de $MgO.V_2O_5$ plus V_2O_5.

III. A. 1. c. Au-delà de 1100°C. (Fig.III.3)

Fig.III-3. Diagramme de diffraction de rayons X
40 kV,2o mA, 2h.30 , Cu K.α
I) $_3MgO.V_2O_5$: 1150°C/10h. 2) $_2MgO.V_2O_5$: 1150°C/46h.

Il ne subsiste plus qu'un seul composé défini : 3 $MgO.V_2O_5$ qui apparaît même dans le mélange 2 $MgO.V_2O_5$. Celui-ci subit donc aussi une fusion incongruente qui se situe vers 1100°C.

En résumé, ces essais ont mis en évidence l'existence de quatre variétés cristallographiques dans le système $MgO-V_2O_5$. Trois de ces formes peuvent être attribuées sans ambiguité aux composés $MgO.V_2O_5$, 2 $MgO.V_2O_5$ et 3 $MgO.V_2O_5$. Il subsiste une incertitude quant à la quatrième variété qui n'apparaît qu'au-dessus de 760°C et qui est commune aux mélanges $MgO.V_2O_5$, 2 MgO. V_2O_5 et 3 MgO.2 V_2O_5. La suite de ce travail sera consacrée à confirmer l'existence des composés déjà identifiés et de lever l'incertitude concernant la phase haute température.

III.A. 2) Analyse des phases par microsonde électronique.

Nous avons soumis les échantillons décrits dans le paragraphe précédent à une analyse chimique des phases présentes, au moyen de la microsonde électronique.

Une première série de mesures a été effectuée sur les mélanges de composition stoechiométrique donnée, afin de vérifier l'existence des composés mis en évidence par radiocristallographie ou signalés dans la littérature. Nous avons aussi étudié quelques mélanges plus complexes, afin de déterminer la nature des phases en équilibre entre elles.

Les résultats des comptages qui vont suivre ont été faits sous deux tensions d'accélération des électrons : 15 KV et 25 KV. Le film conducteur évaporé à la surface des échantillons a été du cuivre, puis du carbone, dans le but de diminuer les effets d'absorption de la raie Mg K$_\alpha$ par le film.

Chaque série de résultats constitue une moyenne sur un nombre de comptages variant de 10 à 25. Au début de chaque mesure nous avons utilisé un échantillon de V_2O_5 et de MgO purs comme éléments de référence. On contrôle d'autre part l'intensité du faisceau électronique en mesurant systématiquement l'émission K α_1 d'un échantillon de fer.

Les tableaux suivants indiquent à titre d'exemple les analyses détaillées effectuées pour quatre composés types. Nous présenterons ensuite d'une manière résumée les résultats globaux effectués sur les autres mélanges.

Dans le tableau III.A.2., nous avons groupé l'ensemble des comptages effectués dans quatre phases représentatives. Les exemples traités ont été choisis parmi des analyses effectuées dans des conditions différentes, ce qui nous permet de discuter simultanément la validité des analyses et le choix de conditions optima.

Les comptages ont été analysés statistiquement en calculant la variance définie par

$$\sigma^2 = \frac{\Sigma(Xi)^2 - \frac{1}{n}(\Sigma Xi)^2}{n}$$

où n = nombre de mesures

Xi = valeur du comptage

L'écart à la moyenne des résultats a été défini par e = $2{,}0\sigma$ ce qui correspond à un degré de confiance de 95 %. L'erreur relative vaut alors $e_r = \frac{e}{\bar{X}} \cdot 100$ ($\bar{X}$ = valeur moyenne du comptage) (39) . (40).

Quelles que soient les conditions expérimentales, la dispersion des comptages pour le vanadium est toujours largement inférieure à celle des comptages du magnésium. Cela provient de ce que l'intensité relative d'émission de V par rapport à Mg est supérieure de 1 à 2 ordres de grandeur, ce qui diminue sensiblement les erreurs relatives.

Si nous comparons d'autre part, les essais effectués à 25 kV par rapport à 15 KV, nous constatons que la dispersion des comptages diminue lorsque la tension augmente. Cette constatation s'explique par la plus grande stabilité du faisceau électronique aux tensions élevées.

$MgO.V_2O_5$			$3MgO.2\ V_2O_5$			$2\ MgO.V_2O_5$			$7\ MgO.3\ V_2O_5$			
700°C/23 H			700°C/15H			1200°C/18H			1200°C/18 H			
15 KV Carbone			15 KV Cuivre			25 KV Cuivre			25 KV Cuivre			
N°	V	Mg	V	Mg	V	Mg	V	Mg	V	Mg	V	Mg
1	5592	714	5300	401	4525	658	10488	81,4 *	9158	134,3 *	10702	91,1 *
2	5324	783	5273	362	4582	635	10542	80,8	9196	132,5	10708	85,6
3	5629	708	5214	398	4584	624	10557	80,4	9290	132,0	10861	91,3
4	5677	709	5333	430	4514	606	10615	80,0	9179	137,4	10619	93,2
5	5672	699	5249	356	4601	617	10498	80,5	9176	135,9	10714	94,3
6	5549	694	5335	367	4616	642	10527	75,7	9214	134,6	10656	95,2
7	5594	686	5368	540	4467	708	10459	80,0	9252	135,6	10675	91,1
8	5459	752	5275	368	4650	723	10814	79,1	9190	133,8	10791	95,0
9	5584	692	5358	563	4610	627	10559	75,6	9196	135,3	10663	95,2
10	5525	702	5327	333	4585	665	10539	78,0	9186	134,6	10702	94,0
11	5478	690			4539	645	10539	76,1	9273	134,8		
12	5596	734			4498	627	10553	79,4	9167	134,6		
13	5458	696			4541	660	10645	76,8	9133	131,8		
14	5486	694			4573	640	10703	80,0	9285	133,4		
15	5621	706			4494	683	10572	81,7	9256	132,4		
16	5622	694					10568	79,7	9293	131,5		
17	5652	724					10610	77,2	9257	128,9		
18	5626	686					10540	80,9	9227	123,9		
19	5631	688					10667	79,6	9150	132,1		
20	5601	682					10502	79,4	9314	135,5		
21	5644	692										
22	5627	693										
23	5513	833										
24	5615	706										
25	5598	697										
M.	5583	710					10587	79,1	9228	133	10711	93
EC.	9	3	-	-	-	-	22	-	22	1	22	1
M.	5574	707	5303	378	4557	651	10565	79	9208	132	10689	92
T.	64	33,5	46,5	28	49,5	32	80,6	1,8	49	2,8	58	48
e	128	67	93	56	99	64	161	3,7	98	5,7	115	5,6
%	2,3%	9,5%	1,7%	15%	2,17%	9,8	1,52%	4,6%	1,06%	4,4%	1,1%	6,2%
Teneur %	80,3	21,7	80,3	23,9	69,0	42,	66,1	33,1	57,6	49,6	66,6	38,2
Somme	102,0		104,2		111,3		99,2		107,33		105,0	
Phase identifiée	$MgO.V_2O_5$		$MgO.V_2O_5$		$2MgO.V_2O_5$		$2MgO.V_2O_5$		$3MgO.V_2O_5$		$2MgO.V_2O_5$	

Tableau III.A.2. Ensemble des comptages effectués à l'aide de la microsonde électronique pour 4 mélanges représentatifs étudiés dans des conditions différentes

Les chiffres non entiers représentent une moyenne de plusieurs comptages au même impact.

Composé étudié	Conditions d'expérience	Références c/s	Nombre de phases	Moyenne des résultats c/s	Intensité relative %	Titre massique %	Phases identifiées en poids/Teneur théorique en V_2O_5
$MgO.V_2O_5$ 700°/23 H.	15 KV C	V_2O_5 = 6945 MgO = 6358	1	V = 5574 Mg = 707	V = 80,30 Mg = 11,0	** 1 = 80,30 2 = 21,7	$MgO.V_2O_5$ (81,9)
$MgO.V_2O_5$ 850°/20 H.	15 KV Cu	V_2O_5 = 6411 MgO = 2466	3	V = 6335 Mg = 28	V = 98,19 Mg = 1,13	1 = 98,2 2 = 3,0	V_2O_5 (100)
				V = 4435 Mg = 574	V = 69,19 Mg = 23,28	1 = 69,2 2 = 38,1	2 $MgO.V_2O_5$ (69.5)
				V = 6053 Mg = 160	V = 94,41 Mg = 6,49	1 = 94,4 2 = 12,9	Liquide
3 $MgO.2\ V_2O_5$ 700°/15 H	15 KV Cu	V_2O_5 = 6602 MgO = 2863	2	V = 5303 Mg = 371	V = 80,32 Mg = 12,96	1 = 80,3 2 = 23,9	$MgO.V_2O_5$ (81.9)
				V = 4557 Mg = 650	V = 60,02 Mg = 22,7	1 = 69,0 2 = 42,2	2 $MgO.V_2O_5$ (69,5)
3 $MgO.2\ V_2O_5$ Fondu	25 KV Cu	V_2O_5 = 15653 * MgO = 410	1	V = 10950 Mg = 74	V = 69,95 Mg = 18,00	1 = 69,9 2 = 35,5	2 $MgO.V_2O_5$ (69,5)
				V = 14890 Mg = 19	V = 95,12 Mg = 4,6	1 = 95,1 2 = 7,7	Liquide
2 $MgO.V_2O_5$ 1200°/18 H.	25 KV Cu	V_2O_5 = 15982 MgO = 464	1	V = 10565 Mg = 79	V = 66,10 Mg = 16,99	1 = 66,1 2 = 33,1	2 $MgO.V_2O_5$ (69,5)
7 $MgO.3\ V_2O_5$ 1200°/18 H	25 KV Cu	V_2O_5 = 15994 MgO = 456	2	V = 10689 Mg = 92	V = 66,83 Mg = 20,17	1 = 66,83 2 = 38,2	2 $MgO.V_2O_5$ (69,5)
				V = 9219 Mg = 131	V = 57,64 Mg = 28,66	1 = 57,6 2 = 49,6	3 $MgO.V_2O_5$ (60,3)
3 $MgO.V_2O_5$ 1200°/18 H	25 KV Cu	V_2O_5 = 15650 * MgO = 536	3	V = 392 Mg = 535	V = 2,5 Mg = 100	1 = 2,5 2 = 100	MgO Tr. (0)
				V = 10279 Mg = 121	V = 65,68 Mg = 22,57	1 = 65,7 2 = 42,3	2 $MgO.V_2O_5$ tr. (69,5)
				V = 9214 Mg = 140	V = 58,87 Mg = 26,12	1 = 58,9 2 = 46,8	3 $MgO.V_2O_5$ (60,3)
V_2O_5 = 73 % Fondu MgO = 27 %	25 KV Cu	V_2O_5 = 15853 * MgO = 463	2	V = 11312 Mg = 95	V = 71,35 Mg = 20,97	1 = 71,3 2 = 39,5	2 $MgO.V_2O_5$ (69,5)
				V = 15586 Mg = 32	V = 98,3 Mg = 7 %	1 = 98,3 2 = 15,3	V_2O_5 tr. (100)
V_2O_5 =20 % 1200°C/ 18 H. MgO = 80 %	25 KV Cu	V_2O_5 = 15739 * MgO = 464 *	2	V = 43 Mg = 464	V = 0 % Mg = 100 %	1 = 0 % 2 = 00 %	MgO (0)
				V = 8530 Mg = 122	V = 54,19 % Mg = 26,29 %	1 = 54,2 % 2 = 46,5 %	2 $MgO.V_2O_5$ (60,3)

Tableau III - A.3. Résultats globaux des analyses de tous les mélanges, ontenus à la microsonde électronique.

* Les valeurs de références pour V_2O_5 et MgO purs ont été calculées à partir de Fe Kx= 29 886 c/s pour le ler et Mg Kx=3112 c/s pour le second.

** (1) = V_2O_5 (2) = MgO.

Ainsi que nous l'avons montré dans le chapitre précédent, les effets dûs à l'interaction du rayonnement avec la matière augmentent aussi avec le potentiel d'accélération et le calcul, permettant de relier l'intensité à la concentration, en devient d'autant plus incertain. Si les comptages sont moins dispersés aux hautes tensions, l'exactitude des valeurs des concentrations par contre diminue et ce, même pour le vanadium.

Enfin, en comparant les essais effectués à 15 KV sur des échantillons recouverts d'une couche de cuivre ou de carbone, on constate des écarts à 100 % de la somme des titres plus importants pour le film de cuivre que pour le film de carbone. Cet écart augmente avec la teneur en magnésium.

Si l'on peut expliquer qualitativement ce phénomène en tenant compte de la perte d'énergie du faisceau électronique lors de la traversée de la couche conductrice et de la différence des coefficients d'absorption du rayonnement X de Mg par Cu et C, il n'est pas possible d'introduire ces effets dans le calcul pratique des concentrations.

Il ressort de l'ensemble de ces observations que la tension d'accélération 15 KV et le recouvrement au carbone sont les les mieux indiqués. Dans ces conditions, la précision obtenue pour le magnésium est cependant peu satisfaisante (environ 10 %) comparée à celle du vanadium (environ 2%). Il suffira donc d'attacher une plus grande importance aux déterminations du Vanadium et de déduire celles du magnésium par différence, puisque nous nous

limitons à des mélanges binaires. La détermination des phases présentes dans les mélanges se fera alors avec une très grande précision.

Dans le tableau III.A.3., nous avons porté directement la moyenne de comptages et les résultats des calculs des concentrations massiques, afin de ne pas avoir des tableaux longs et fastidieux. Dans l'ensemble, il y a accord total avec les résultats obtenus à la Caméra de Guinier-deWolf.

En dessous de 700°C, on observe uniquement trois phases $MgO.V_2O_5$, 2 $MgO.V_2O_5$ et 3 $MgO.V_2O_5$. Au-dessus de cette température, seules les phases de composition 2 $MgO.V_2O_5$ et 3 $MgO.V_2O_5$ apparaissent.

La convergence des résultats obtenus par diffraction des rayons X et par microsonde électronique nous permettent, dès à présent d'affirmer que

1°- en dessous de 760°C (*)

il existe trois phases cristallines $MgO.V_2O_5$, 2 $MgO.V_2O_5$ et 3 $MgO.V_2O_5$

2°- de 760°C à 1200°C (*)

il ne subsiste plus que deux composés définis 2 $MgO.V_2O_5$ et 3 $MgO.V_2O_5$.

Le composé 2 $MgO.V_2O_5$ donne un diagramme de diffraction de rayons X différent de celui obtenu à basse température et présente donc un phénomène de transformation polymorphique.

3°- au-delà de 1100°C (-)

Seul subsiste le composé 3 MgO.V_2O_5

(-) Il va de soi que les limites de température signalées jusqu'à présent sont indicatives, la détermination exacte des limites de stabilité feront l'objet du paragraphe suivant.

Les composés MgO.2 V_2O_5, 3 MgO.2 V_2O_5 et 7 MgO.3 V_2O_5 signalés dans la littérature, sont en fait des mélanges des phases signalées ci-dessus et doivent donc être définitivement écartées.

De même, la concordance entre les analyses par microsonde et les titres théoriques des différents composés montrent qu'il n'existe pas de solutions solides appréciables pour les composés définis. On observe cependant une faible solubilité de MgO dans V_2O_5 et inversement.

III.B. Etablissement du diagramme d'équilibre.

Après avoir défini les composés binaires existant dans le système MgO-V_2O_5, nous nous sommes proposé de déterminer le domaine de stabilité de ces composés et de construire le diagramme des phases du système à partir de ces données.

Nous avons mesuré tout d'abord les températures de changement d'état en utilisant l'analyse thermique différentielle et la conductivité électrique.

Les phases cristallographiques présentes dans les intervalles de température ainsi déterminés ont été mises en évidence en

utilsant les données obtenues par diffraction des rayons X.

Nous avons finalement contrôlé ces résultats en analysant les produits obtenus au cours de traitements thermiques bien définis de mélanges choisis et en confrontant la courbe du liquidus avec le calcul théorique basé sur la relation de Clausius-Clapeyron.

III.B.1. Résultats de l'analyse thermique différentielle.

Etant donné les retards à la cristallisation que l'on observe au cours du refroidissement des échantillons (surfusion), nous avons préféré mesurer les températures de changement d'état lors du chauffage de l'échantillon. Toutefois, lorsque deux phénomènes thermiques sont très rapprochés, il est parfois plus aisé de les séparer en enregistrant le diagramme au cours du refroidissement. Cette méthode a été utilisée pour mettre en évidence certains phénomènes mais nous n'avons pas tenu compte de la valeur de la température ainsi déterminée à cause de la surfusion.

Nous avons résumé dans les tableaux (III.B.1. et (III.B.2) l'ensemble des résultats obtenus.

Nous avons effectué préalablement quelques mesures de la température de fusion de V_2O_5, afin de vérifier les données de la littérature. Nous présentons ainsi les différents résultats et recherches bibliographiques dans le tableau suivant :

Origine	Traitement thermique	Température de fusion	Données bibliographiques
.C.B.	Néant	645°C	690°C (41)
oury-Baker	Néant	654°C	670°C (42) (43)
"	800°C/2 H.	656°C	660°C (6)
"	800°C/2 H.	661°C	
"	Humide	649°C	

Tableau III.B.1. Comparaison des températures de fusion de V_2O_5 entre nos mesures obtenues par l'analyse thermique différentielle et celles obtenues par différents chercheurs.

D'autre part, comme nous l'avons exposé dans le chapitre II.2.b., les différents mélanges binaires $MgO-V_2O_5$ ont été étudiés avec ou sans traitement thermique préalable. Ceci nous a permis de distinguer les pics dûs aux transformations d'état qui nous intéressent, des pics dûs aux réactions qui se produisent entre les produits initiaux du mélange.

On observe en effet successivement différents pics endothermiques entre 100°C et 200°C et caractéristiques des départs d'alcool et d'eau interstitiels, des pics exothermiques dûs à la combustion du liant et des pics exothermiques dûs à la réaction de formation des vanadates.

Une fois ceci connu, nous avons éliminé toutes ces transformations en faisant subir systématiquement aux échantillons à

étudier, un traitement thermique dans le creuset en platine servant à l'analyse thermique, suivi d'une trempe rapide à l'air.

Dans la très grande majorité des cas, il apparaît néanmoins un pic exothermique vers 300°-400°C. Nous avons observé que l'aire de ce pic est directement reliée à l'importance de la phase vitreuse; ce pic doit être en conséquence attribué à un phénomène de dévitrification.

Tous les phénomènes apparaissant en-dessous de 500°C et ne concernant pas directement le diagramme des phases du système, nous nous bornerons à signaler leur existence sans toutefois les discuter.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant (III.B.2) l'ensemble des résultats de mesures obtenus à l'analyse thermique différentielle lors du chauffage.

Plusieurs mesures ont été pratiquées sur chaque mélange, ce qui nous a permis d'obtenir des températures moyennes. D'autre part, des transformations apparaissent dans un domaine de composition défini et doivent se manifester dans toute une gamme d'échantillons. Ceci permet de déterminer la température de la transformation avec une meilleure précision et indique aussi le domaine de composition dans lequel une phase est stable.

Nous discuterons la signification des températures relevées au moyen de l'analyse thermique différentielle après avoir énoncé les observations réalisées par conductivité électrique qui permettent une interprétation plus aisée du comportement des mélanges

V_2O_5 molaire %	Traitement thermique	1ère app. par. phase liquide	Fusion totale	2° Palier		Fusion totale	3e palier
				phase liquide	Gr.All Isopique		
91,5	826°/2 H	646	660				
	800°/2 H	640	665				
	"	635	669				
	"	641	669				
	NEANT	648	667				
80,68	400°/1 H	644	653				
	"	638	-				
		633	-				
	"	643	662				
		638	662				
	750°/2 H	641	661				
77,49	"						
74,49	NEANT	638	667				
	740°/2 H	645	698				
71,65	"	647	690				
68,36	Fondu	641	-				
	850°/4 H	651		-	760		
66,42	"	637		-	-		
	"	643		-	-		
	930°/3 H	641			769		
55,46	"	629			771		
	"	639			772		
	"	639			772		
	NEANT	619			753	889	
53		633			753	889	
	Fondu	624			756		
	néant	655			768		
50							
	Dévitrifier	638			-		
	700°/24	-			748	921	
	"	638			762	908	
	"	648			762	908	
	chauffés non fondus	638					
		629					
43,79	-	619		739	-	-	898
	néant			751	753	-	937
	"	637 ff		729	753	-	

V_2O_5 plaire (%)	2°-Palier Trait. therm.	phase liq.	Tr. Allo.	3°-Palier	Fusion totale	4ème palier	Fusion totale	5ème palier	Fusion totale
40	Néant	743	753	930	1030				
	Fondu	–	753	926	1069				
	Fondu	–	751	–	–				
	Dévitr	748	751	–	–				
	"	–	744	922	–				
	1150°C	–	753	920	1050				
	Dévitr	741	769	911	–				
	"	–	753	926	–				
	"	742	–	922	1075				
	"	–	–	927	1075				
	"	738		923	–				
	"	738		928	–				
	Néant	726	759	914		1096			
37,2	Fondu	731	–	919		–			
	Néant	726	–	906		–			
	Fondu	744	–	922		1090			
33,33	"	736	754	919		1092			
	"	71[illegible]	721			–			
		743	–	921		–	1129		
		–	–	913		–	–		
		–	749	–			–		
	Néant	747		934		1093	–		
31,8	Fondu	724		930		1090	1132		
	"	728		907		1090	1129		
	Néant	734		908		1103		1120	
30	Fondu	753		912		1082		1119	
	Fondu	740		910		–			
	"	740		–		–			
	"	–		918		–			
28,90	1200°C			913		1109		1132	
26,3	Fondu	732		890		1076		1108	
	Néant	–		–		–			1207
25	néant	738		908		1112		1183	
	Fondu	745		923		1092		1177	1206
	Fondu	–		899		1075		1177	
	Fondu	740		–		–		–	
	"	746		911		–		–	
	1200°C	–		–		–		1177	1182
	(15h)	–		–		–		1180	1207
	Néant	739		916		1112		1176	1096
21,8	Fondu	747		925		–		–	–
3,6	Fondu							1156	1213
Moyennes		738	756	917		1095		1159	

Tableau III.B.2. Résultats complets obetnus à l'analyse thermique différentielle.

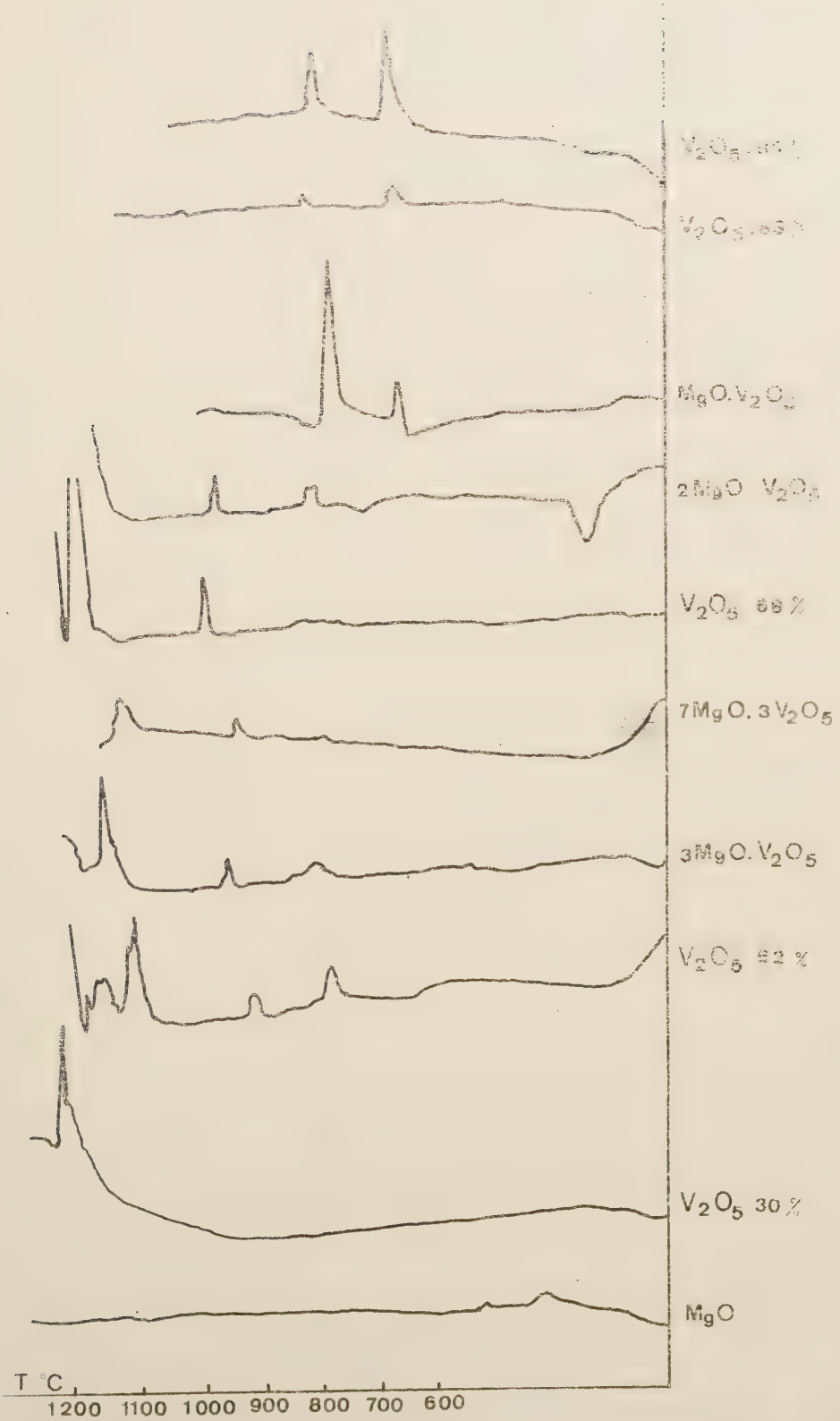


Fig. III. 4. Quelques courbes caractéristiques d'analyse thermique différentielle de composés ayant déjà subi un pré-traitement thermique.

au cours du chauffage. Nous avons rassemblé dans la figure (III.4) quelques courbes typiques d'analyse thermique différentielle résumant l'ensemble des résultats exposés dans le tableau (III.3.B.2.

III.B.2. Résultats de la conductivité électrique.

Lors du chauffage des échantillons, on observe des discontinuités dans les courbes exprimant leur résistance électrique en fonction de la température. Toute modification physique se traduit notamment par une telle discontinuité, en particulier, l'apparition d'une phase liquide qui se détecte aisément par suite de la grande différence de conductivité électrique entre le solide et le liquide.

Nous avons pu repérer le début des réactions, les apparitions des phases liquides, et confirmer les résultats de l'analyse thermique différentielle. Cependant, lorsqu'on a un échantillon possédant une plus grande teneur en MgO, la réaction de formation des vanadates passe pratiquement inaperçue, car la faible conduction du mélange n'est pas beaucoup pertubée par la disparition du V_2O_5.

Afin de tenir compte de la porosité des pastilles dans la mesure de la résistance électrique, nous avons corrigé en première approximation les valeurs mesurées en les divisant par la densité apparente d_a de l'échantillon avant l'expérience. Les courbes exprimant la variation de $\log \frac{R}{d_a}$ en fonction de la température, sont représentées dans la figure (III.5.) pour les mélanges définis. La figure (III.6.) se rapporte aux mélanges dans lesquels on a fait varier les titres massiques de 10 en 10 %. Nous avons distingué, pour la clarté, les mélanges riches en V_2O_5 de ceux riches en MgO.

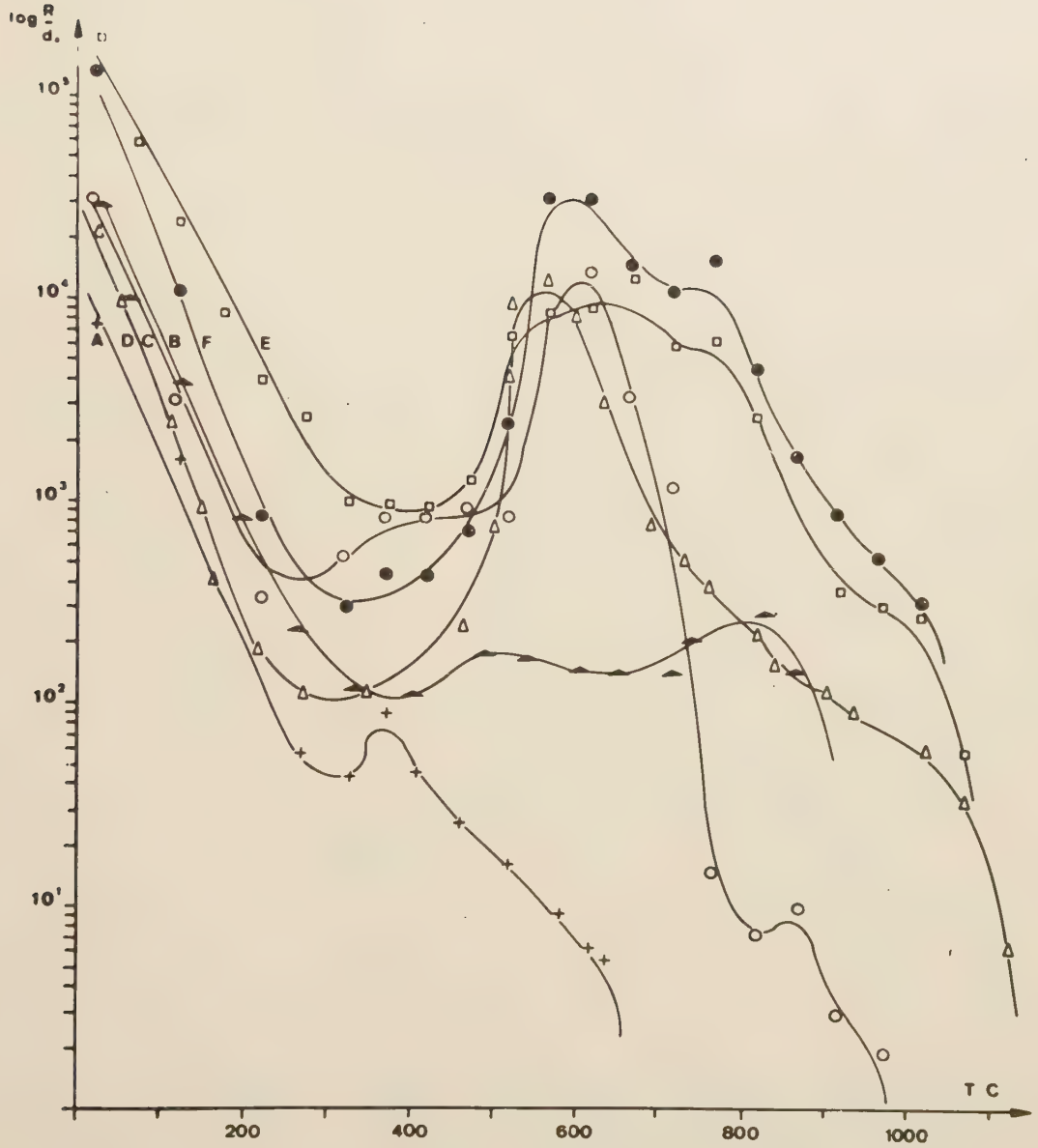


Fig.III.5 Courbes de conductivité électrique en fonction de la température des composés.

A) $MgO._2V_2O_5$ C) $_3\ MgO._2V_2O_5$ E) $_7\ MgO._3V_2O_5$

B) $MgO.V_2O_5$ D) $_2\ MgO.V_2O_5$ F) $_3\ MgO.V_2O_5$

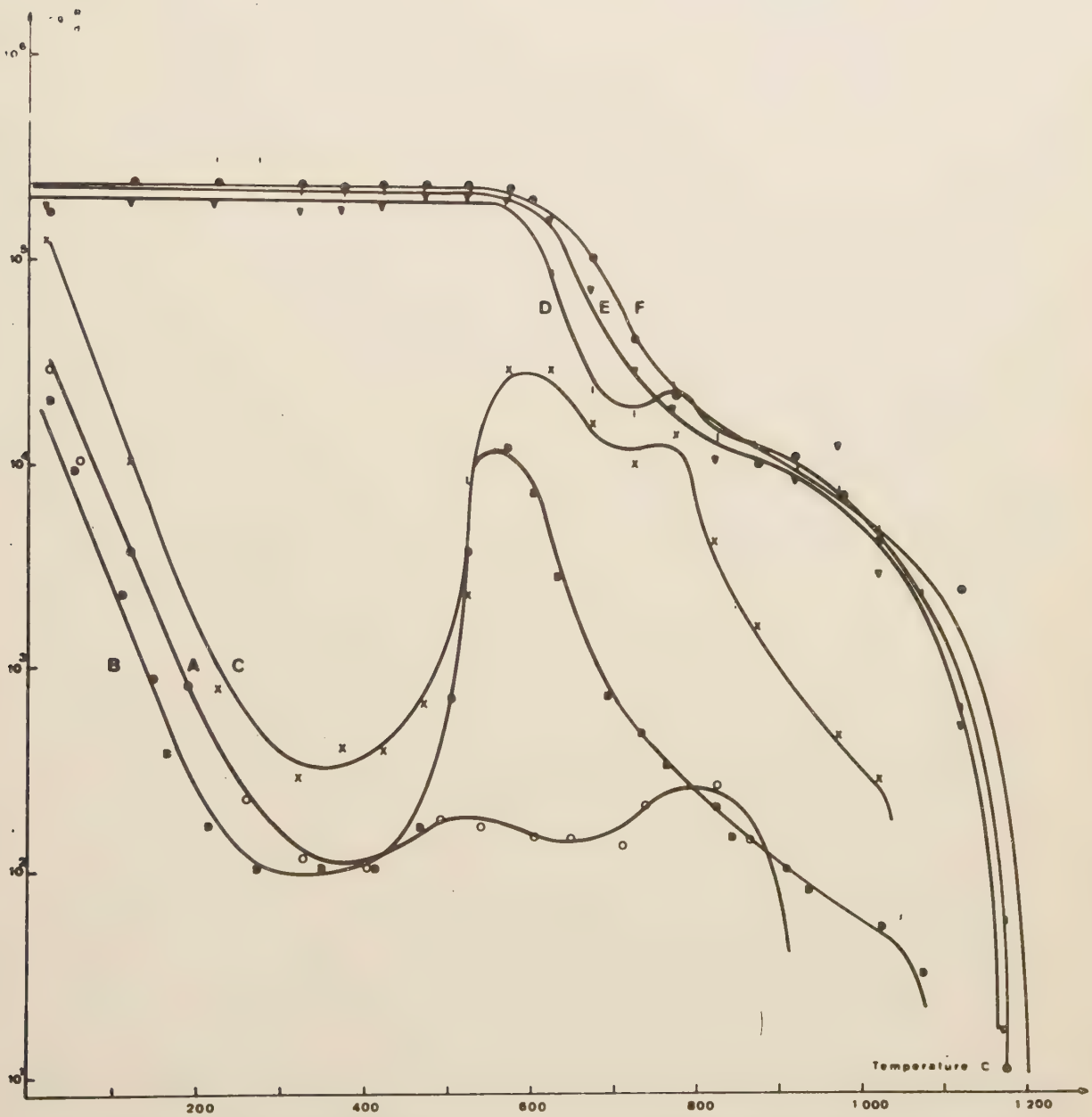


Fig. III. 6. Courbes de conductivité électrique de différents mélanges $MgO - V_2O_5$ en fonction de la température

	A	B	C	D	E	F
% en poids de V_2O_5	80%	70%	60%	50%	40%	30%

Les courbes ainsi obtenues se présentent différemment, selon qu'on se trouve d'un excés de V_2O_5 ou de MgO. Dans le premier cas, la figure (III.5) et les courbes A, B, C de la fig. (III.6), la résistance diminue fortement avec la température. Comme V_2O_5 est un bon conducteur, (44) le rapport $\frac{R}{R_{20}}$ devient 100 et même 1000 fois plus faible entre 20°C et 400°C environ. Cette variation se fait peu sentir pour les mélanges à forte teneur en MgO (courbes D, E, F fig.III.6). Le relèvement des courbes à partir de cette température marque le début de la réaction de V_2O_5 avec MgO. Il y a ainsi diminution progressive de la phase qui contribue à la conduction, ce qui se traduit par une plus grande résistivité des mélanges étudiés.

Dans le cas des courbes D E F de la Fig. (III.6) la réaction est très faible et l'augmentation de la résistivité découlant de cette réaction en compense la chute due à la température. Cela explique le palier observé jusqu'à 600°C.

A partir de cette dernière température, les différentes variations des courbes $\frac{R}{R_{20}} = f\ (T°C)$ sont dues à des transformations que nous discuterons dans le chapitre suivant.

Signalons enfin, avant de clore cette partie, que nous avons pratiqué deux mesures du point de fusion de pastilles de V_2O_5 pur par conductivité afin de vérifier les résultats de l'analyse thermique différentielle : nous avons ainsi obtenu 660°C et 670°C.

III.B.3. Interprétation des résultats de l'analyse thermique différentielle et de la conductivité électrique.

Nous allons discuter successivement les températures des phénomènes mis en évidence par analyse thermique différentielle en nous référant aux conductivités électriques.

1°- Pour les mélanges compris entre 91,5 % et 44 % de V_2O_5 molaires, on observe un phénomène endothermique débutant vers 639°C. Cette dernière valeur, qui représente la valeur moyenne de toutes nos mesures, correspond à l'apparition de la première phase liquide du système. La résistance électrique du mélange 1 MgO.1 V_2O_5 subit en effet une brusque diminution à 640°C, caractéristique de l'apparition d'une phase liquide. La température de 639°C correspond donc à l'eutectique le plus bas du système.

2°- A partir de 44 % et jusqu'à 25 % de V_2O_5 molaires, l'allure générale des courbes de conductivité est identique (B et C de la Fig.III.6) et (A.B.C.D. de la Fig.III.5). A l'analyse thermique, le phénomène endothermique à 639°C disparaît à partir de 50 % molaire en V_2O_5 et on voit un nouveau phénomène endothermique prendre naissance vers 750°C. Celui-ci, étudié avec plus de détails par refroidissements, est formé en réalité de deux phénomènes endothermiques.

D'autre part, les courbes de conductivité accusent, vers 750°C, un net changement de pente.

L'un de ces phénomènes endothermiques doit donc être attribué à l'apparition d'une phase liquide. Celle-ci apparaît dans un

domaine de composition situé de 50 % molaire à 39,3 % molaire en V_2O_5.

Remarquons que cette fusion se produit de part et d'autre du point représentant la composition du constituant $MgO.V_2O_5$. Une telle situation ne peut se produire que si ce constituant fond d'une manière incongruente. La température de 756°C représente donc la limite supérieure de stabilité de $MgO.V_2O_5$.

Le deuxième phénomène endothermique situé à 738°C se produit dans un domaine de composition allant de 50 à 25 % molaire en V_2O_5 ; c'est-à-dire de part et d'autre du composé 2 $MgO.V_2O_5$. Si nous nous référons à la courbe de conductivité de ce composé, on n'observe pas de variation importante vers 750°C. Comme d'autre part l'analyse des phases solides par microsonde électronique et par diffraction des rayons X montre que ce composé existe sous deux variétés polymorphiques, nous pouvons attribuer au phénomène situé à 740°C cette transformation polymorphique.

Signalons que le composé 3 MgO.2 V_2O_5 accuse une très forte diminution de la résistance à partir de 730°C, que nous attribuons à la formation d'une phase liquide résultant de la fusion de $MgO.V_2O_5$, puisque 3 MgO.2 V_2O_5 n'est pas pur.

3°- Lorsqu'on élève la température, un nouveau phénomène endothermique apparaît à 917°C, pour les mélanges dont la teneur en V_2O_5 molaire est comprise entre 53 % et 25 %.

Celui-ci ne correspond pas à l'apparition d'une nouvelle phase liquide puisqu'il ne se manifeste pas pour une variation

importante de la résistance des échantillons. De plus, nous avons constaté que ce phénomène est parfaitement réversible et se marque par un pic exothermique lors du refroidissement, à une température très voisine du pic endothermique obtenu lors de la montée en température.

L'hypothèse la plus vraisemblable est qu'il s'agit à nouveau d'une transformation polymorphique du composé 2 $MgO.V_2O_5$, mais cette fois du type rapide, analogue à la transformation $\alpha-\beta$ du quartz. En effet, malgré la trempe des échantillons, on ne distingue pratiquement pas de différence dans le diagramme de diffraction de 2 $MgO.V_2O_5$ en-dessous et au dessus de 917°C.

Nous analyserons plus attentivement ce phénomène par la suite, afin de confirmer notre hypothèse.

4°- Le phénomène endothermique suivant se situe à 1093°C en moyenne pour des mélanges dont la composition varie de 40 à 25 % molaire de V_2O_5. Ces compositions se situant de part et d'autre du composé 2 $MgO.V_2O_5$, il s'agit donc de la température de décomposition de ce constituant. Ceci est d'ailleurs conforme aux observations par diffraction des rayons X.

5°- Le dernier phénomène observé est endothermique et se situe à 1159°C. Il s'agit de la fusion du dernier composé 3 $MgO.V_2O_5$. Il n'apparaît pas ici que la fusion est incongruente mais ce fait est suggéré par les résultats de la diffraction des rayons X.

D'autre part, il n'existe aucun eutectique entre ce point et MgO pur, ce qui prouve bien que la température de 1159°C

correspond à un point péritectique.

Nous avons finalement signalé dans le tableau (III.B.2.) la température de fin de fusion qui correspond en principe pour chaque mélange à un point de la courbe du liquidus. Ces données nous permettront de construire finalement le diagramme d'équilibre du système.

III.B.4. Détermination des domaines de stabilité des phases cristallines par diffraction des rayons X.

L'analyse thermique différentielle et la conductivité électrique nous ont permis de préciser les domaines de températures délimitant les zones probables de modification de la composition des phases cristallines. Afin de préciser l'allure du diagramme d'équilibre, nous avons procédé tout d'abord à l'examen radiocristallographique d'une série de mélanges,dont la composition massique variait de 10 en 10 %, portés à des températures de 600 à 1200°C pendant 18 heures et refroidis par trempe à l'air.

Afin de confirmer l'existence de variétés polymorphiques, nous avons procédé d'autre part, à l'enregistrement direct de spectres de diffraction à haute température.

Nous exposerons successivement les résultats de ces deux techniques.

a) Examen des échantillons trempés.

La nature des mélanges et les températures de traitement thermique ont été sélectionnés compte tenu des résultats de

l'analyse thermique différentielle et de la conductivité électrique et sont résumés dans le tableau (III.B.3.).

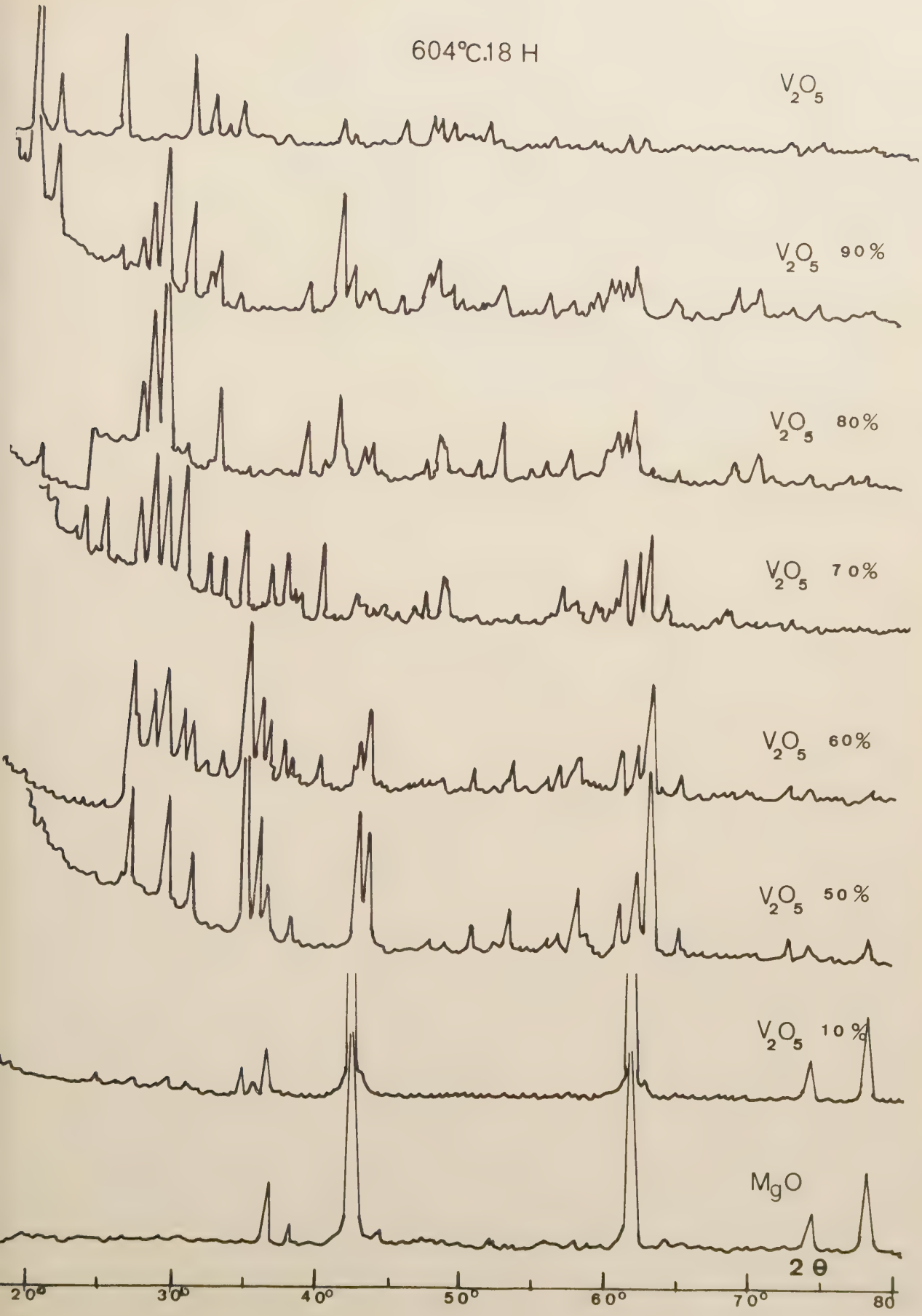
T°	Temps	Pourcentages massiques en V_2O_5 des mélanges								
604°C	18 h.	90 %	80 %	70 %	60 %	50 %	40 %	30 %	20 %	10 %
728°C	18 h.	90 %	80 %	70 %	60 %	50 %	-	-	-	-
818°C	17 h.	90 %	80 %	70 %	60 %	50 %	-	-	-	-
906°C	18h.	-	80 %	70 %	60 %	50 %	40 %			
1005°C	18 h.	-	-	70 %	60 %	50 %	-	30 %	-	-
1100°C	18 h.	-	-	-	-	50 %	40 %	-	-	10 %
1200°C	18 h.	-	-	-	-	-	40 %	30 %	20 %	10 %

Tableau (III.B.3.) Composition des mélanges traités à diverses températures et étudiés par diffraction de Rayons X.

Les résultats obtenus sont représentés graphiquement dans les figures III.7.

La nature des phases cristallines identifiées dans ces expériences est reprise dans le tableau (III.B.4.); nous y avons de plus rappelé certains résultats obtenus à l'aide de la caméra Guinier-De Wolf et qui ont été décrits dans le paragraphe III.A.1.

On remarquera immédiatement à la lecture de ces tableaux que l'équilibre n'est pas réalisé pour un certain nombre d'expériences


604°C.18 H
V_2O_5
V_2O_5 90%
V_2O_5 80%
V_2O_5 70%
V_2O_5 60%
V_2O_5 50%
V_2O_5 10%
MgO
2θ
20°
30°
40°
50°
60°
70°
80

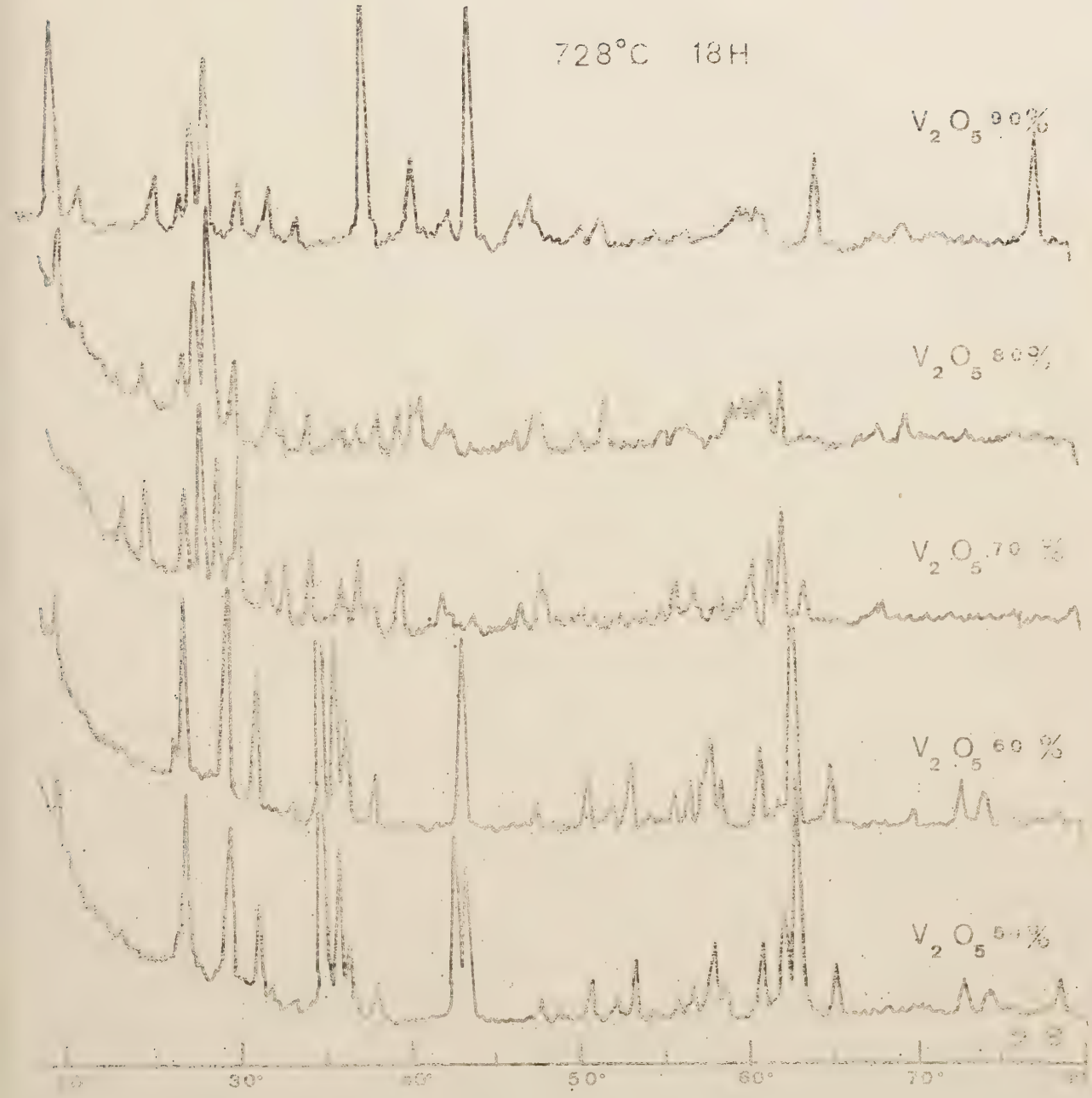


Fig.III.7.b

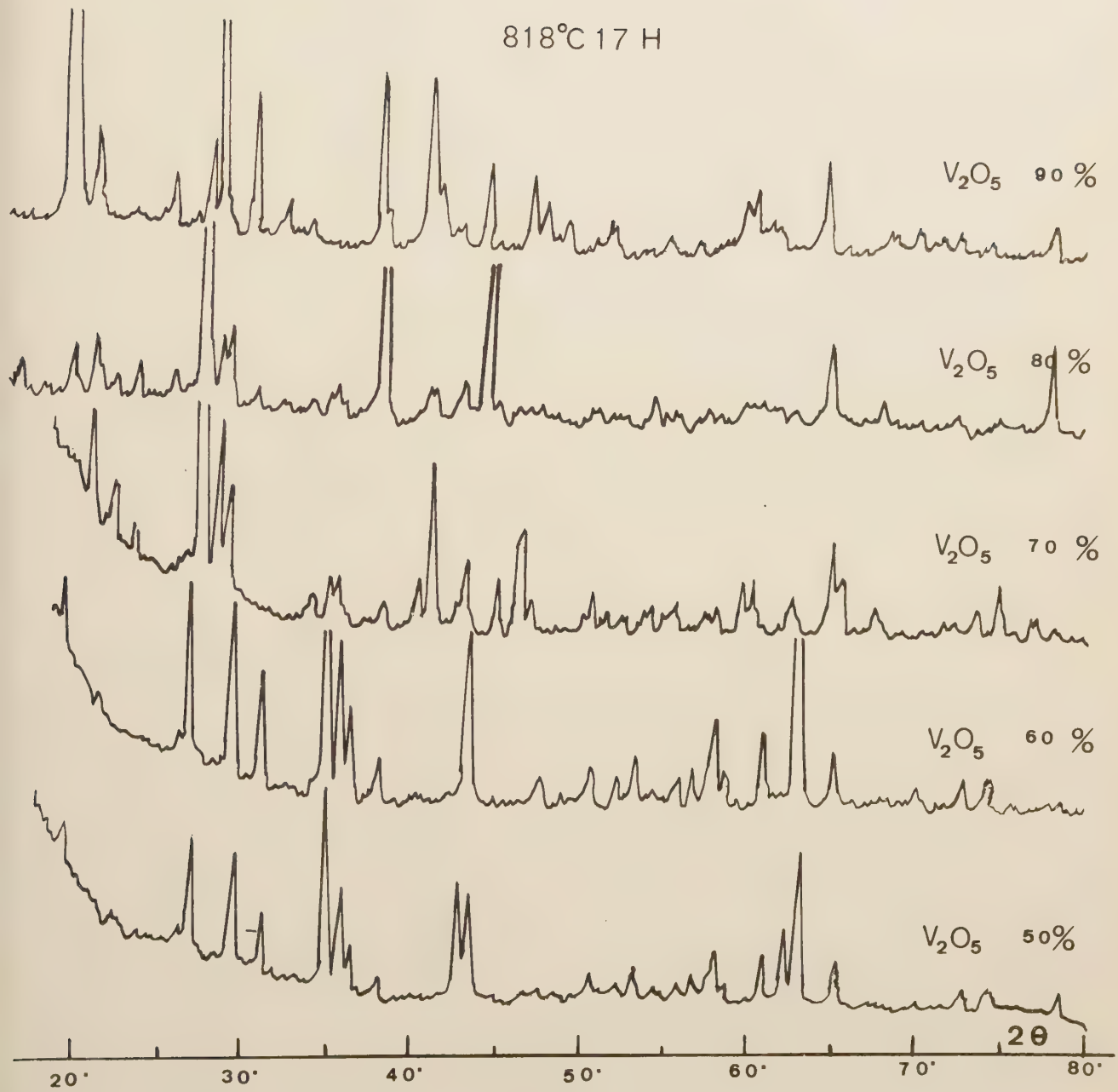

818°C 17 H
V_2O_5 90 %
V_2O_5 80 %
V_2O_5 70 %
V_2O_5 60 %
V_2O_5 50%
2θ
20°
30°
40°
50°
60°
70°
80°

Fig III 7c

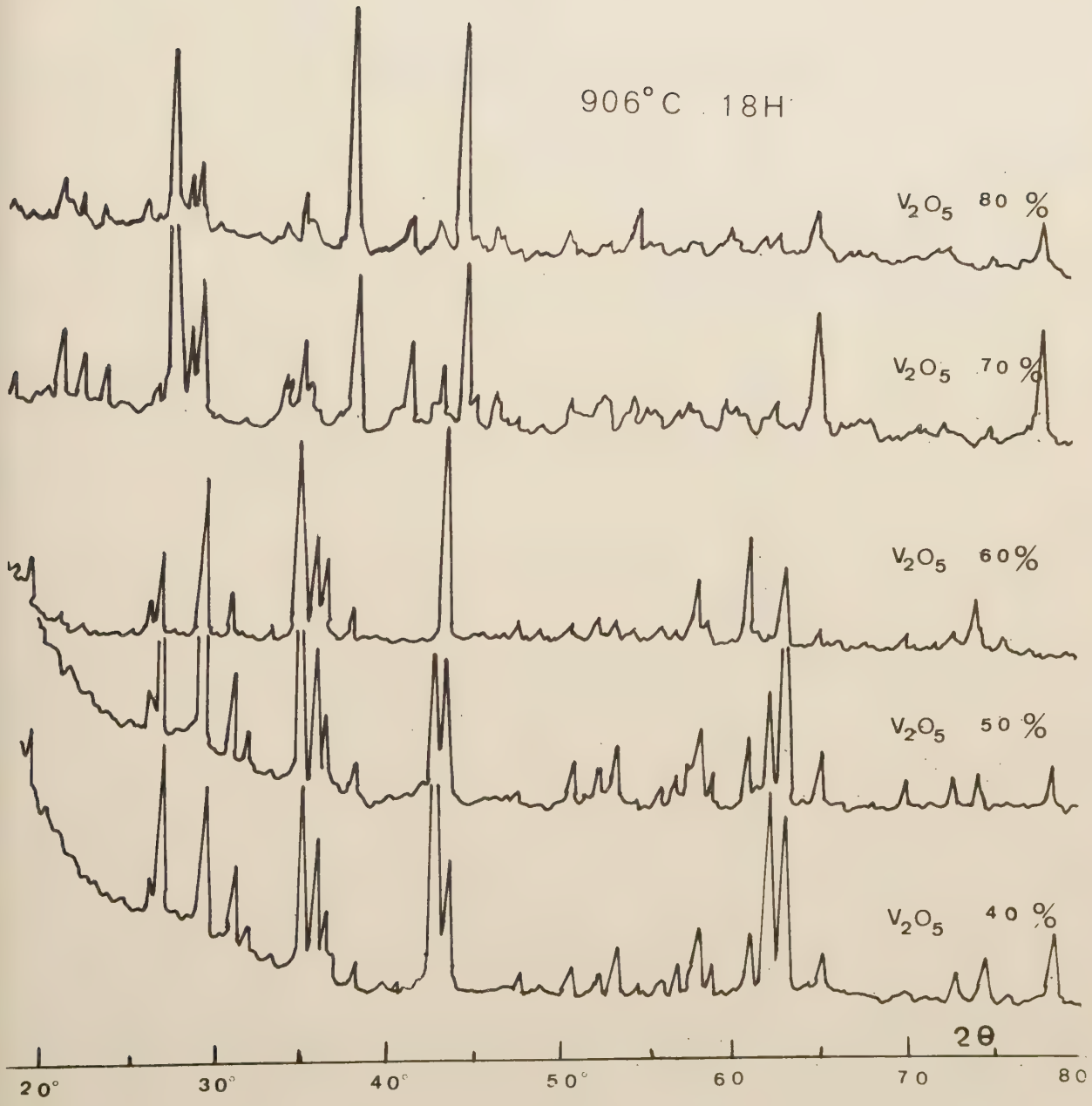

906°C 18H
V_2O_5 80 %
V_2O_5 70 %
V_2O_5 60%
V_2O_5 50 %
V_2O_5 40 %
2θ
20°
30°
40°
50°
60
70
80

Fig.III.7d

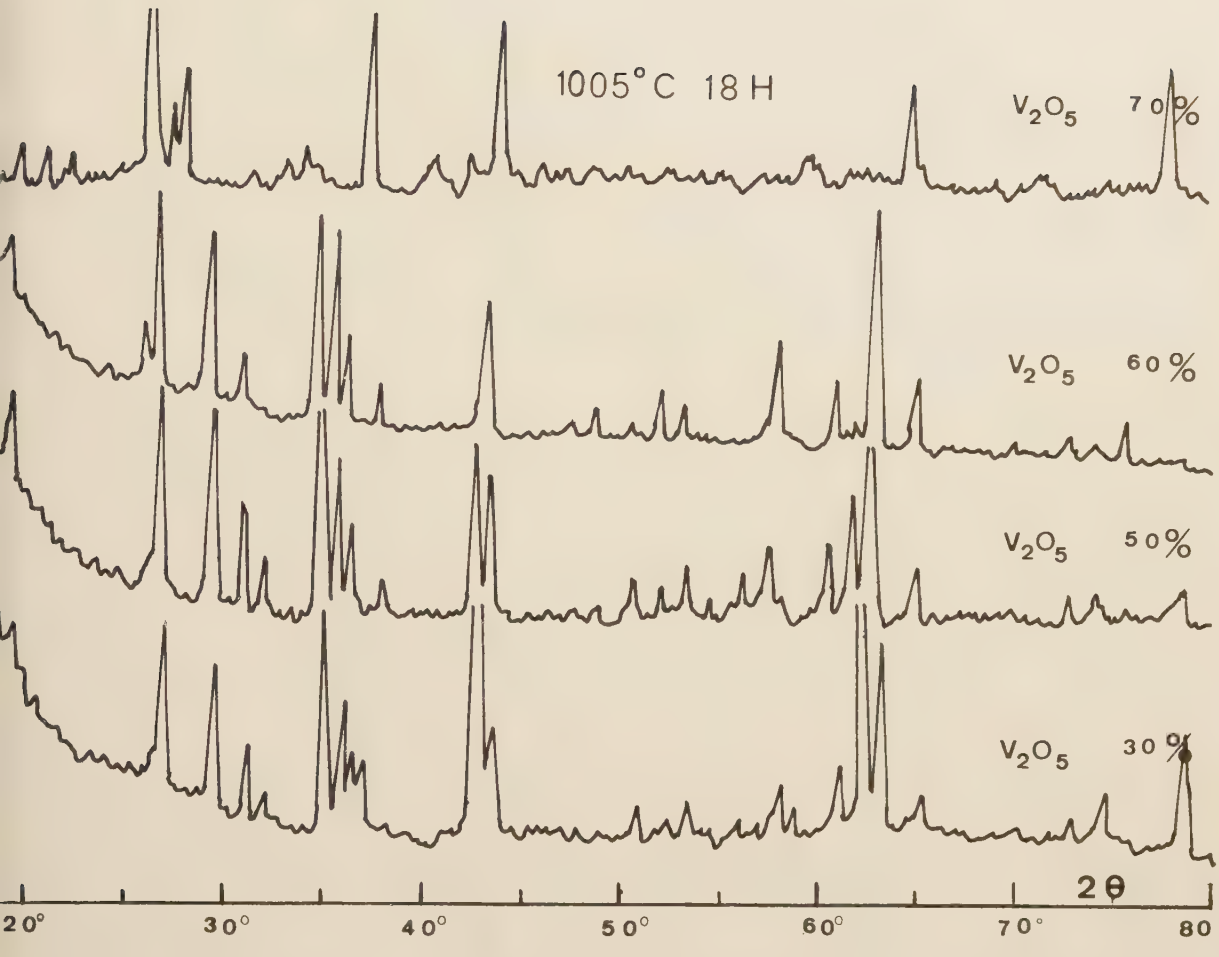


Fig. III.7e

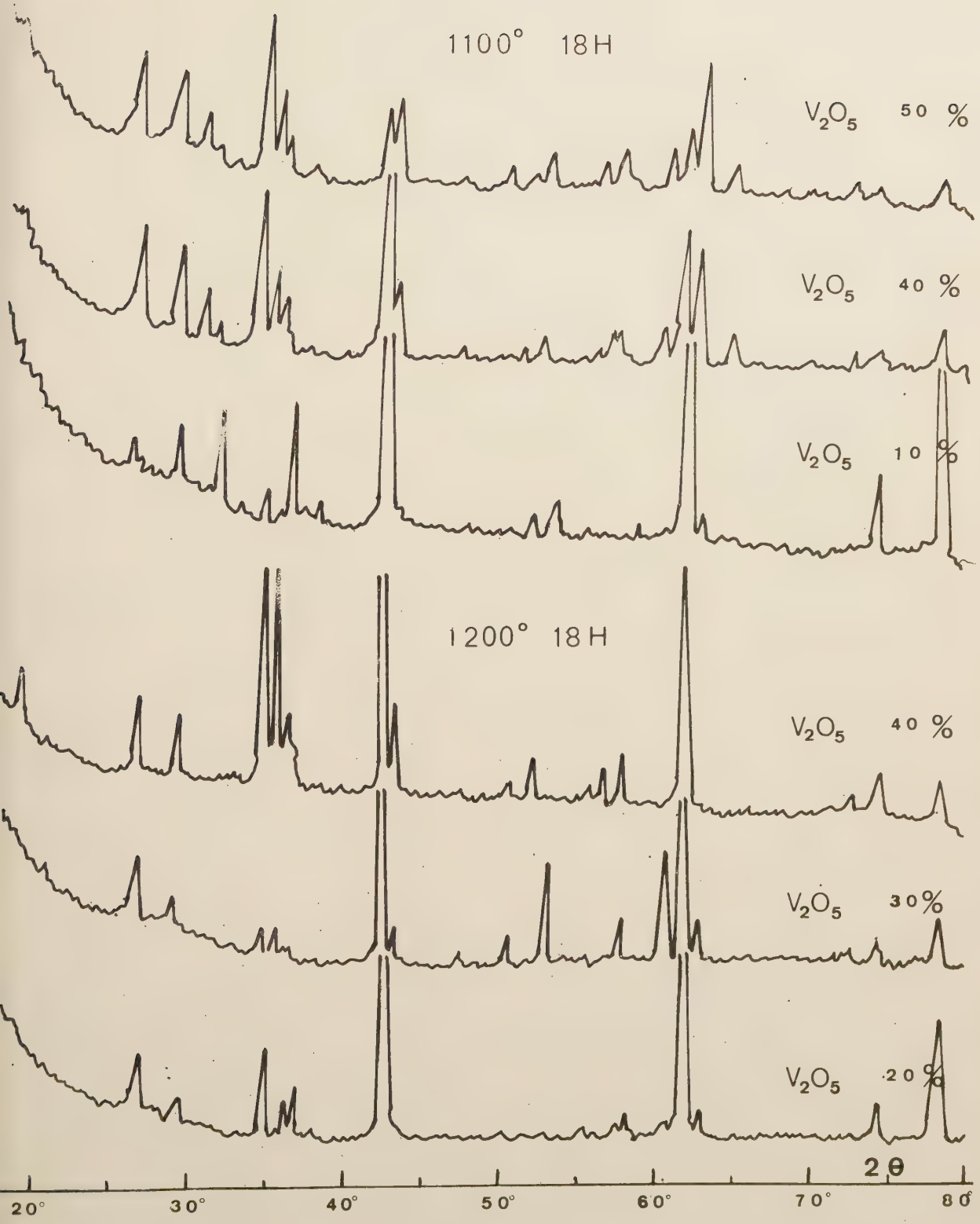

1100° 18H
V_2O_5 50 %
V_2O_5 40 %
V_2O_5 10 %
1200° 18H
V_2O_5 40 %
V_2O_5 30%
V_2O_5 20 %
2θ
20°
30°
40°
50°
60°
70°
80°

Fig.III.7.f,g

TABLEAU III B 4

Tableau récapitulatif des phases mises en évidence par les diffractions des rayons X.(44)

Températures	Titre massique en V_2O_5	Composés				
		V_2O_5	MgO, V_2O_5	$2\ MgO, V_2O_5$	$3\ MgO, V_2O_5$	MgO
604°/18 H	90 %	+	+			
	80 %	+	+			
	70 %	+	+	+		
	60 %	tr.		tr.	+	tr.
	50 %				+	+
	40 %				+	+
	30 %				+	+
	20 %				+	+
700°	90,10 %	+	+			
	81,98 %		+			
	75,21 %		+	+		
	69,46 %			+		
	66,10 %			+	+	
	60,06 %				+	
728°/18 H	90 %	+	+			
	80 %	+	+	+		
	70 %	+	+	+	tr.	
	60 %	tr.			+	tr.
	50 %				+	+
	40 %				+	+
750°	75,21 %		+	+		
800°	66,10 %			+		
818°/17 H	90 %	+	+			
	80 %	+		+		
	70 %	+		+		
	60 %				+	+
	50 %				+	+
	40 %				+	+
850°	81,98 %			+		
	75,21 %			+		
	69,46 %			+		
	66,10 %			+	+	
	60 06 %				+	
906°/18 H	80 %	+		+		
	70 %	+		+		
	60 %				+	+
	50 %				+	+
	40 %				+	+
	30 %				+	+
950°	75,21 %			+		
1000°	69,46 %			+		
1000°	66,10 %			+	+	
950°	60,06 %				+	
1005°/18 H	70 %	+		+	tr.	
	60 %				+	+
	50 %				+	+
1150°	66,10 %				+	
1150°	60,06 %				+	
1100°/18 H	50 %			tr.	+	+
	40 %				+	+
1200°/18 H	40 %				+	+
	10 %				+	+

puisqu'on trouve à plusieurs reprises trois phases solides simultanées ce qui est impossible à l'équilibre dans des conditions isothermes et isobares. Cette situation provient dans la plupart des cas d'une cristallisation partielle de la phase liquide au au cours du refroidissement ou d'une réaction incomplète des produits de départ. Ceci complique évidemment l'interprétation des résultats.

Les essais effectués précédemment par d'autres techniques permettent toutefois de lever facilement toutes les ambiguités qui peuvent se présenter.

En reportant ces données dans un diagramme température-composition, nous pourrons préciser les domaines d'existence de chaque composé cristallin et contrôler la validité du diagramme des phases.

b) examen à haute température.

Toutes les déterminations de phase par diffraction des rayons X que nous avons décrites jusqu'à présent ont été effectuées à température ordinaire sur des échantillons trempés à l'air. Il subsiste toujours une incertitude dans ce cas sur l'efficacité de l'opération de trempe, surtout s'il existe des transformations polymorphiques. La seule méthode valable consiste à vérifer les données obtenues à basse température en relevant le spectre de diffraction des rayons X à haute température, à l'aide d'une caméra équipée d'un dispositif de chauffage de l'échantillon. Nous avons effectué cette vérification dans le cas d'un mélange voisin du

composé $MgO.V_2O_5$ et dans le cas complexe du composé $2\ MgO.V_2O_5$.

Ces expériences ont été réalisées grâce à l'obligeance des Etablissements ENRAF-NONIUS (Hollande). Les échantillons préparés sous forme de pastilles ont été traités respectivement à 1200°C/5 H et 800°C/17 H, puis trempés à l'air. Ils ont été ensuite broyés et passés au tamis numéro 325 A.S.T.M., avant d'être examinés à la caméra haute température.

La figure III.8. représente le diagramme de diffraction à haute température du mélange à 85 % en poids de V_2O_5. Ce mélange est voisin du composé $MgO.V_2O_5$. En-dessous de 750°C, on observe effectivement toutes les raies de diffraction de ce composé. Au-delà de cette température, ces raies s'estompent et celles caractéristiques du composé $2\ MgO.V_2O_5$ apparaissent. Ceci démontre d'une manière irréfutable la non-congruence de la fusion du composé $MgO.V_2O_5$ et permet de lever l'incertitude liée à l'existence d'un double phénomène endothermique décrit dans le paragraphe III.B.3. : la seule modification que subit le composé $MgO.V_2O_5$ est une fusion incongruente donnant lieu à l'apparition de $2\ MgO.V_2O_5$.

Le diagramme haute température du composé $2\ MgO.V_2O_5$ est représenté dans la figure III.9. Celui-ci, ayant été préparé à 1200°C et trempé, montre à température ordinaire les raies caractéristiques de la forme haute température que nous dénommerons α.

Lors du chauffage cette variété se transforme progressivement en la forme basse température, que nous dénommerons β. La transformation est complète à 500°C.

Fig III. 8 - Spectre de diffraction des rayons X haute température du mélange V_2O_5 = 85% MgO = 15% (en poids).
40 kV, 25 mA, 21h, Cu Kα.
Déroulement du film : 5mm/H.

Fig III.9. Spectre de diffraction du composé 2 $M_gO.V_2O_5$

40 kV, 25 mA, 31H.45, Cu Kα

Déroulement du film 5mm/H.

Vers 720°, la forme β se retransforme en variété α conformément aux hypothèses que nous avons énoncées précédemment. Cette variété subsiste jusqu'à 900°C environ où l'on assiste à des modifications du réseau. Il faut remarquer que le spectre de cette nouvelle variété que nous dénommerons α' diffère assez peu de la forme α mais de manière suffisante pour qu'il soit possible de bien les différencier. On peut en déduire que le passage de la forme α à la forme α' ne requiert pas des modifications profondes du réseau et il n'est dès lors pas étonnant que cette transformation soit aisée et parfaitement réversible.

Enfin, vers 1100°C le composé 2 $MgO.V_2O_5$ disparaît et fait place au composé 3 $MgO.V_2O_5$. La fusion incongruente de 2 $MgO.V_2O_5$ est donc confirmée.

Nous voyons ainsi que la caméra à haute température explicite remarquablement les observations faites à l'analyse thermique différentielle, à un écart de température systématique près, imputable à la difficulté de mesurer la température exacte de l'échantillon, dans la Caméra. Il existe effectivement trois variétés polymorphiques du Composé 2 $MgO.V_2O_5$: une forme β stable depuis la température ordinaire jusqu'à 739°C, une forme α stable depuis cette température jusqu'à 917°C, et une forme α' stable au-delà de cette température jusqu'à la fusion du composé à 1093°C.

III.B.5. Confirmation des hypothèses par l'étude approfondie de quelques mélanges.

Avant de construire le diagramme d'équilibre du système $MgO-V_2O_5$, nous allons rapporter les résultats d'une série d'expériences que nous avons imaginées pour confirmer les hypothèses que nous avons énoncées dans les paragraphes précédents. Ces expériences nous ont permis de contrôler la validité des résultats obtenus et leur interprétation.

D'autre part, il existe une incertitude due au facteur cinétique, car il n'est pas facile de réaliser un équilibre satisfaisant lorsqu'on se trouve en présence de phases solides. Nous avons tenu à effectuer une vérification ultime de nos résultats en soumettant deux séries de mélanges judicieusement choisis à un programme de température élaboré de telle sorte que ces incertitudes puissent être levées.

Nous avons d'abord préparé une série de pastilles du composé $2\ MgO.V_2O_5$, dans les conditions habituelles (Chapitre II.1.). Après un traitement thermique à 930°C pendant 42 heures, suivi d'une trempe à l'air, le composé obtenu correspond à la forme haute température.

Chacune des pastilles est ensuite traitée de la manière suivante : 600°C/20 H, 700°C/7et9 j.1150°C/46 H.

Les résultats de l'examen par diffraction de rayons X à la caméra Guinier-deWolf sont représentés dans la figure (III.10).

Fig.III.10 - Diagramme de diffraction de Rayons X du composé 2 $MgO.V_2O_5$ ayant subi différents traitements thermiques (1) : 600°C/20h. ,(2) 700°C/7 jours , 700°C/9 jours et 1150°C/46 h.
conditions: 40 KV 20 mA 2h.30 Cu Kα.

A 600°C, la forme α se transforme en la forme β stable à basse température. A 700°C, on n'observe aucune modification. A partir de 1150°C, le composé 2 $MgO.V_2O_5$ commence à se transformer et le spectre obtenu est caractéristique du composé 3 $MgO.V_2O_5$.

Remarque : Le mélange des raies des spectres des composés 2 $MgO.V_2O_5$ et 3 $MgO.V_2O_5$ s'explique par le fait que l'on se trouve au voisinage de la fusion de 2 $MgO.V_2O_5$; c'est ce qui explique qu'il n'a pas totalement disparu.

Enfin, nous avons soumis un mélange contenant 29 % Molaire de V_2O_5 à la fusion (1220°/1 H) et nous l'avons refroidi lentement selon le programme suivant :

de 1200°C à 1070°C en 3 heures 30
de 1070°C à 915°C en 4 heures
de 915°C à 740°C en 4 heures 30
de 740°C à 635°C en 5 heures
de 635°C à 300°C en 7 heures.

La courbe de la figure (III.11) indique le programme suivi dans cette expérience.

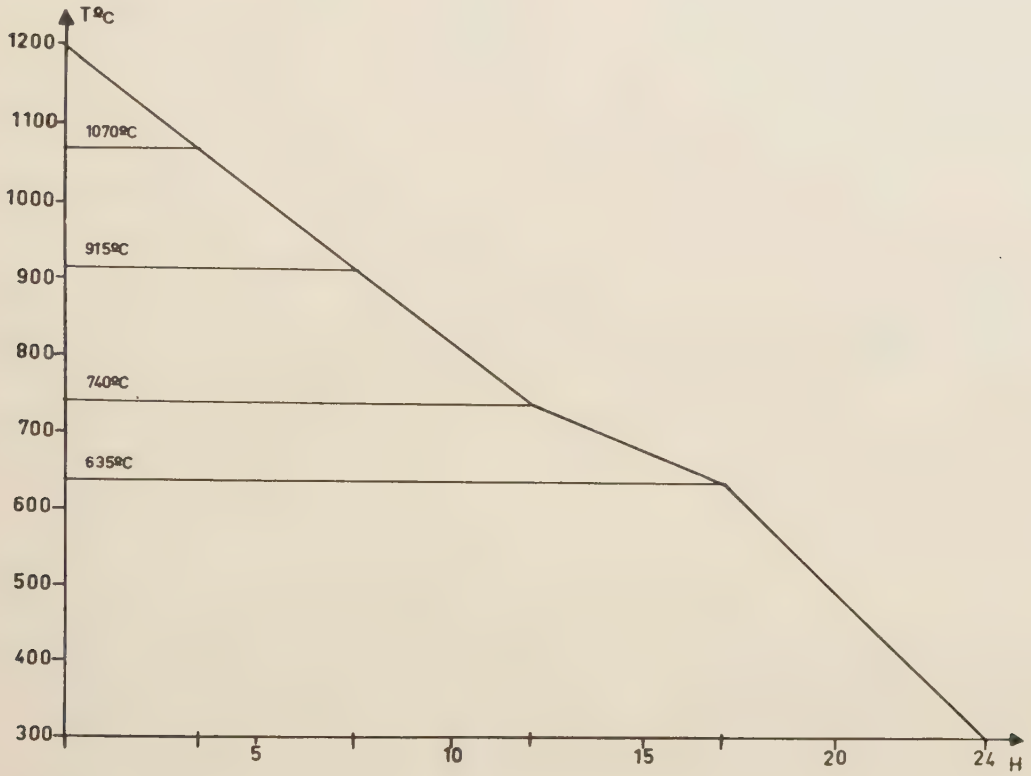


Fig.III.11.Programme de température adopté lors du refroidissement lent.

Si nos conclusions sont exactes, on doit avoir, à l'équilibre final, un mélange des composés 2 $MgO.V_2O_5$ et 3 $MgO.V_2O_5$.

Le refroidissement lent programmé doit en particulier nous permettre de détecter si la modification observéeà 915°C est bien une transformation polymorphique, et si l'on ne risque pas de détecter une phase dont la composition s'en écarte.

La figure III.12 reproduit le diagramme de diffraction X obtenu, où les seules phases apparaissent sont 2 $MgO.V_2O_5$ et 3 $MgO.V_2O_5$.

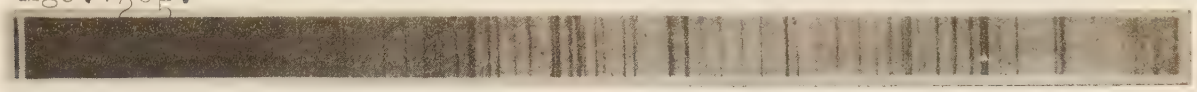


Fig.III.12 : diagramme de diffraction de rayons X, du composé refroidi lentement.40kV,20mA, 2h.30, Cu Kα.

par

Les résultats de l'analyse microsonde électronique de cet échantillon sont reproduits dans les figures III. (13 a, 13 b, 13 c, 13 d) et le tableau III.B.5.

Mélange	Conditions de Mesure		Références (c/s)	Courant échantillons
V_2O_5 = 65 %	E_o = 15 KV		V_2O_5 = 6178	i = 0.173 A
MgO = 35 % (massique)	i ~ 0, 2 nA		MgO = 2677	i = 0.185 ; A
refroidiss^{t}: 1200°C:300°C	Film= Carbone			
phases anal.	Résultats de Mesures (c/s)	I.R. %	Titre massique	Phases identifiées
I 75-80% surface	V = 3 [illegible] Mg= 769	V = 59,19 Mg = 28,71	V_2O_5=59,2 MgO= 44.7	3 $MgO.V_2O_5$
II 15 à 20 % surface	V = 4 223 Mg= 559	V = 68,36 Mg = 20.08	V_2O_5=68,4 MgO= 35.0	2 $MgO.V_2O_5$
III 1/2 à 1%	V = 4 727 Mg= 124	V = 76.51 Mg= 4,6	V_2O_5=76.5 MgO= 9,2	$MgO.V_2O_5$
1/2 à 1%	V = 5 691 Mg= 5	V = 92,12 Mg= 0.1	V_2O_5=92,1 MgO = 0,1	V_2O_5

Tableau III.B.5.: Résultats de l'analyse quantitative à la microsonde du mélange V_2O_5 = 65% MgO = 35% en poids, refroidi lentement.

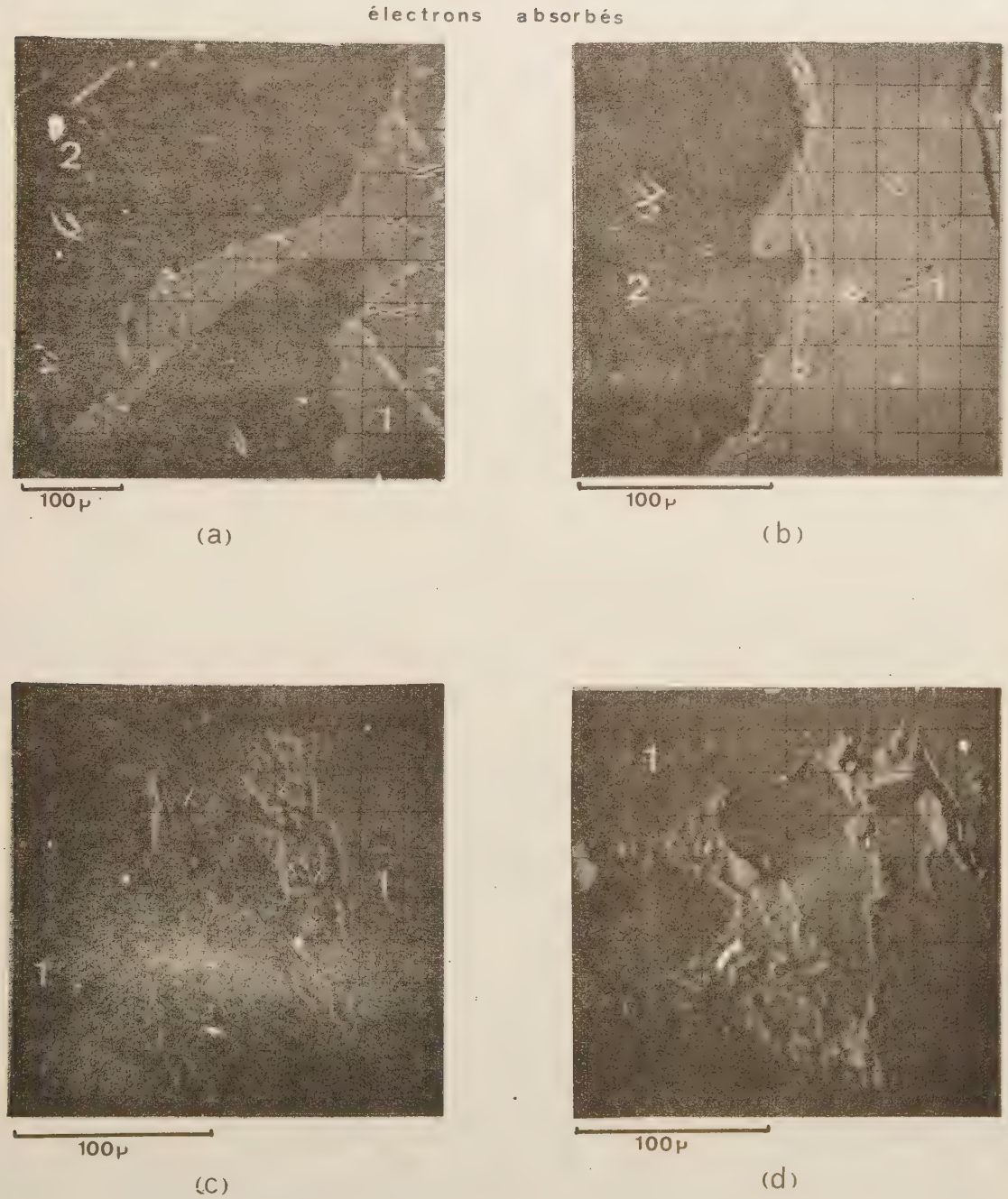


Fig.III.13. Analyse par microsonde électronique de l'échantillon programmé.

(1) $_2MgO.\ V_2O_5$ (2) $_3MgO.\ V_2O_5$

D'après ces résultats, l'échantillon est principalement constitué de 2 $MgO.V_2O_5$ et de 3 $MgO.V_2O_5$. Toutefois, dans la phase interstitielle située entre les grains, on observe un mélange de V_2O_5 (points) et de $MgO.V_2O_5$ (croix). Ceci n'est pas surprenant si on admet que tous les composés fondent de manière ingongruente. En effet, dans ce cas, la courbe du liquidus passe par une succession de points péritectiques jusqu'au point de fusion.

Si tout le liquide ne cristallise pas au point péritectique, ce qui est généralement le cas, on retrouve dans la phase finale les produits de cristallisation de l'eutectique qui sont d'après nos données antérieures $MgO.V_2O_5$ et V_2O_5.

Cette expérience confirme parfaitement toutes les hypothèses que nous avons faites sur la nature des phases en équilibre dans le système $MgO-V_2O_5$.

III.B.4. Tracé du diagramme des phases.

Pour construire le diagramme des phases du système $MgO-V_2O_5$, nous avons tout d'abord reporté dans un système d'axes température-composition une série de verticales représentant la composition des constituants binaires du système

Nous avons d'autre part tracé les horizontales passant par les températures de modifications de phase, déterminées par l'analyse thermique différentielle et la conductivité électrique. Nous avons ensuite indiqué dans les surfaces ainsi délimitées, les phases cristallines détectées par diffraction des rayons X et microsonde électronique.

Nous avons enfin tracé les courbes du liquidus en tenant compte des températures de fusion complète des échantillons estimées d'après les diagrammes d'analyse thermique différentielle. Etant donné que nous disposions de la chaleur latente de fusion de V_2O_5, nous avons calculé une partie de la courbe du liquidus en utilisant la relation de Clausius-Clapeyron.

En effet, dans le cas de solutions diluées, on a :

$$d \ L_n \ N_V = \frac{\Delta h_F}{RT^2} \ dT \qquad (12)$$

En intégrant cette relation, il vient :

$$L_n \ N_V = \frac{\Delta H_F}{R} \left[\frac{1}{T} \right]_{T_\ell}^{T_o}$$

et

$$T_\ell = \frac{\Delta H_F \cdot T_o}{\Delta H_F - 2,3 \ R \ T_o \log N_V}$$

où N_V = concentration molaire de V_2O_5 dans la solution

Δh_F = chaleur de Fusion de V_2O_5 pur = $15,6 \pm 0,4.10^3$ cal.mole^{-1}

T_o = température de fusion de V_2O_5 pur calculée d'après nos mesures (moyenne des résultats de l'analyse thermique différentielle et de la conductivité électrique, soit 657°C).

R = 1,98 C G S

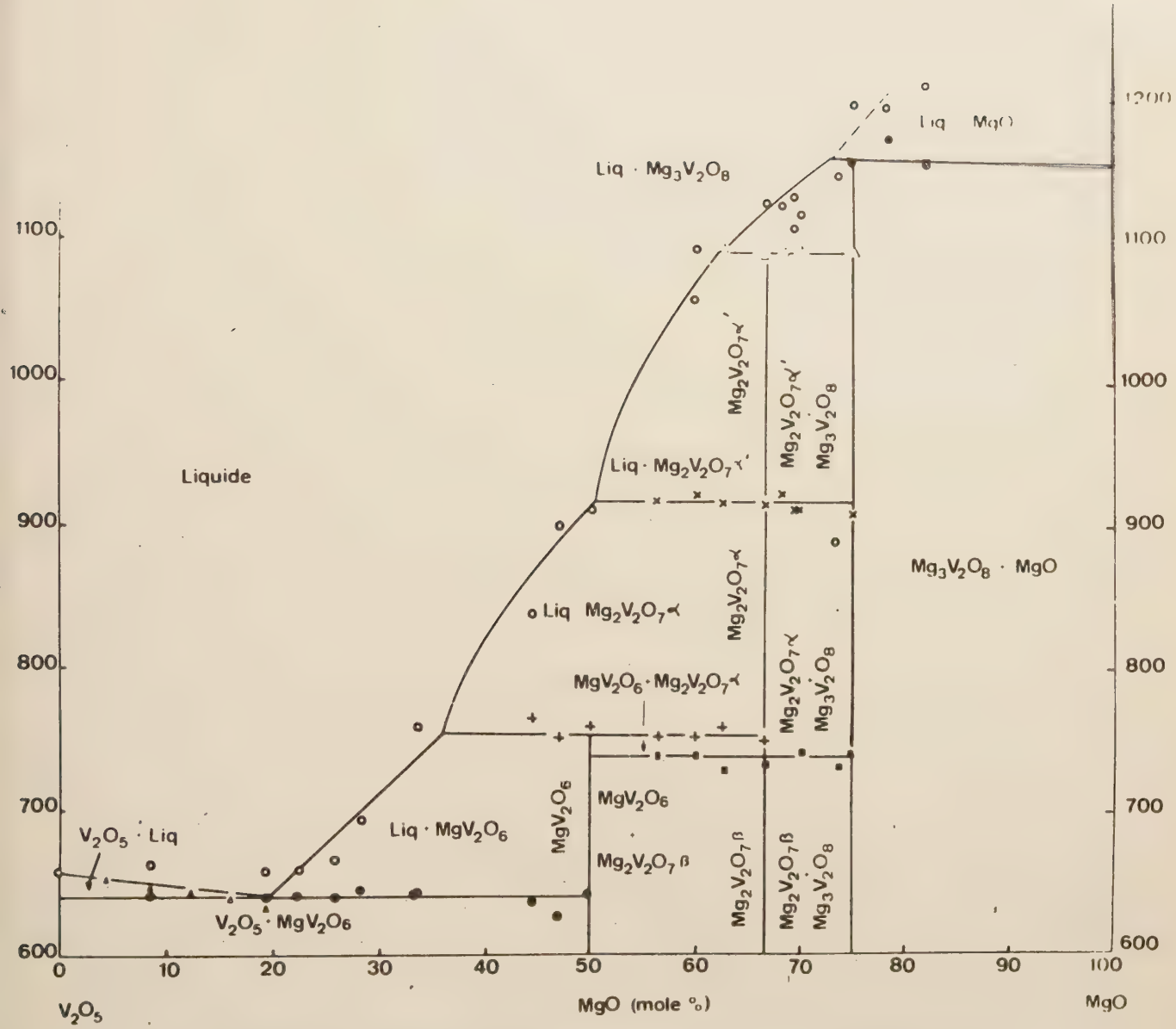
Nous avons effectué une série de calculs pour 8 mélanges différents, depuis V_2O_5 = 99 % et MgO = 1 % jusqu'à V_2O_5 = 90 % et MgO = 10 % massiques. Ceci nous a permis de définir avec plus de

précision la composition de l'eutectique, placé à l'intersection de la courbe du liquidus et la droite horizontale à 699°c. Le tableau suivant III.B.6. indique les différents résultats calculés.

% en poids V_2O_5	N_v = % molaire V_2O_5	log N_v	$R T_o$ x 2,3 Log N_v	ΔH_F - RT_o.2,3 log N_v	H_F-2,3 RT_o log N_v / 2,3 RT_o Log N_v	T_F °C
99 ,	0,9561	-0,0195	- 82,59	15682,59	0,9947	652,1
98 ,	0,9150	-0,0385	163,39	15763,39	0,9896	647,3
97 ,	0,8766	-0,0572	-242,25	15842,25	0,9847	642,8
96 ,	0,8406	-0,0754	319,33	15919,33	0,9799	638,3
95 ,	0,8068	-0,0932	-394,72	15994,72	0,9743	633,1
94 ,	0,7749	-0,11075	-469,05	16069,05	0,9708	629,8
93 ,	0,7449	-0,1279	-541,68	16141,68	0,9664	625,7
90 ,	0,6643	-0,1776	-752,17	16352,17	0,9540	614,2

Tableau III.B.6.

Le diagramme final est représenté dans la figure (III.14).



FigIII.14 Diagramme des phases du système $MgO\text{-}V_2O_5$

III.B.7. Détermination des propriétés des composés identifiés.

Nous avons, pour terminer, procédé au relèvement d'une série de propriétés physiques, permettant de caractériser les composés binaires mis en évidence au cours de ce travail. Avant de donner nos résultats, nous préciserons d'abord les méthodes utilisées.

a) Analyse radiocristallographique.

Nous avons obtenu nos radiogrammes à l'aide du diffractographe Philips PW 1010, car la précision est supérieure à celle de la caméra de Guinier-deWolf, surtout vers les grands angles. Les échantillons identifiés dans les chapitres précédents ont été mis sous forme de pastilles, traités dans un four à éléments de Kanthal, rebroyés très fin et enfin analysés au diffractographe.

Les traitements thermiques subis par les échantillons sont :

$MgO.V_2O_5$	700°C/ 40 h.30
$2\ MgO.V_2O_5\ \beta$	600°C/ 31 h.30
$2\ MgO.V_2O_5\ \alpha$	850°C/ 18 h.
$2\ MgO.V_2O_5\ \alpha'$	1000°C/ 24 h.
$3\ MgO.V_2O_5$	1000°C/ 17 h.

Afin de repérer exactement la position des raies de diffraction, nous avons utilisé du quartz (passé au tamis n° 325 ASTM) comme étalon interne.

Les conditions d'expériences sont : 30 KV, 24 mA. Nous avons

utilisé la raie Kα du cuivre, filtrée par du nickel. Les ouvertures du collimateur et du goniomètre sont de 0°,2. Les vitesses de déplacement du goniomètre : 0,5° /mn et 1°/mn.

Nous avons ainsi effectué plusieurs enregistrements caractérisés par des sensibilités et des constantes de temps différentes : S = 1/8 et 1/16 - C T = 4 et 2. Après examen de plusieurs radiogrammes pour chaque composé, nous avons obtenu les distances des différents plans de réflexion et l'intensité relative de diffraction des rayons X. (L'échelle adoptée est : 100 %, 80 %, 60 %, 40 %, 20 %, 10 %, 5 % et <5 %).

Pour le composé 3 $MgO.V_2O_5$ ($Mg_3V_2O_8$), les valeurs trouvées ici concordent très bien avec celles publiées par DURIF (19), à une ou deux valeurs près, lesquelles sont d'ailleurs très faibles (inférieures à 5 %).

Le composé $MgO.V_2O_5$ (MgV_2O_6) présente le spectre de diffraction le plus simple. Les formes polymorphiques α' et α du pyrovanadate $2\ MgO.V_2O_5$ ($Mg_2V_2O_7$) sont très voisines et, malgré des trempes sèvères à l'air, n'ont pu être distinguées de manière absolue. Beaucoup de raies sont voisines (déplacements), si ce n'est communes.

Enfin, la forme basse température de ce dernier composé est nettement distincte de ces deux dernières formes. La série de tableaux suivants III.B.7. explicitent tous ces résultats.

Nous nous sommes proposé, d'autre part, d'indexer les diagrammes de diffraction des composés $MgO.V_2O_5$ et $2\ MgO.V_2O_5$ en utilisant

MgV_2O_6

d	$\frac{I}{I_o}$ %
6,30	40
4,68	10
3,329	40
3,367	20
3,246	20
3,229	10
3,156	60
3,066	100
2,838	5
2,74	10
2,728	20
2,31	10
2,19	20
2,179	10
2,09	10
1,945	10
1,928	10
1,879	10
1,873	10
1,856	10
1,839	10
1,799	10
1,748	20
1,507	10
1,312	10
1,311	10
1,278	10
1,217	10

$Mg_2V_2O_7$ β

d	$\frac{I}{I_o}$ %	d	$\frac{I}{I_o}$ %
7,49	20	2,12	60
7,46	20	2,11	60
6,36	20	2,09	10
5,93	10	2,05	20
5,84	20	1,85	9
4,99	20	1,827	5
4,856	20	1,71	10
4,42	100	1,706	20
4,36	20	1,701	20
4,298	40	1,66	20
4,129	40	1,54	20
3,43	40	1,524	20
3,269	40	1,523	20
3,20	20	1,49	20
3,16	40	1,26	20
3,107	80	1,21	20
3,08	90		
3,04	40		
2,94	10		
2,90	40		
2,79	20		
2,786	10		
2,75	20		
2,63	10		
2,48	20		
2,46	20		
2,25	10		
2,20	20		
2,159	20		
2,139	40		

$Mg_2V_2O_7$ α

d	$\frac{I}{I}$ %	d	$\frac{I}{I}$
5,13	20	2,14	10
5,07	10	2,13	10
4,72	10	2,118	10
4,129	20	2,111	5
4,10	5	2,09	20
3,90	20	2,08	10
3,20	20	2,06	10
3,19	40	2,004	20
3,17	100	2,000	20
3,086	20	1,99	10
3,081	20	1,945	20
3,03	60	1,943	10
3,02	20	1,78	10
2,65	10	1,77	10
2,61	20	1,71	10
2,60	10	1,63	10
2,59	10	1,63	10
2,54	20	1,40	10
2,53	10	1,263	20
2,52	10	1,260	10
2,51	10		
2,49	10		
2,40	10		
2,176	60		
2,171	40		

$Mg_2V_2O_7$ α′

d	$\frac{I}{I_o}$ %	d	$\frac{I}{I_o}$ %
9,11	20	2,41	60
9,01	10	2,40	20
5,16	60	2,31	10
4,779	10	2,20	20
4,71	5	2,18	5
4,63	<5	2,006	10
4,29	20	2,000	5
4,15	20	1,929	20
4,11	10	1,926	5
3,93	20	1,88	10
3,78	<5	1,84	10
3,74	20	1,789	10
3,55	<5	1,785	10
3,31	10	1,781	10
3,20	60	1,776	5
3,189	100	1,747	10
3,183	60	1,746	10
3,17	20	1,729	10
3,16	10	1,726	10
3,15	10	1,665	20
3,10	10	1,644	10
3,097	60	1,642	20
3,092	40	1,63	10
3,04	60	1,62	10
3,01	5	1,53	5
2,88	10	1,48	10
2,649	10	1,436	20
2,62	40	1,430	10
2,61	10	1,176	10
2,60	10	1,17	5
2,59	5	1,13	10
2,58	5		
2,547	10		
2,540	5		
2,52	10		
2,51	5		

$Mg_3V_2O_8$			
d	$\frac{I}{I_0}$ %	d	$\frac{I}{I_0}$ %
5.73	20	1.58	20
4.70	5	1.57	10
4.51	40	1.516	20
3.348	60	1.512	10
3.288	80	1.505	<5
3.035	20	1.49	10
3.01	80	1.487	10
2.859	60	1.471	60
2.799	<5	1.468	40
2.68	<5	1.43	20
2.55	100	1.428	10
2.496	60	1.40	<5
2.46	20	1.37	<5
2.357	10	1.33	5
2.106	20	1.296	10
2.081	20	1.277	5
2.076	40	1.274	<5
2.069	20	1.254	<5
1.905	10	1.23	5
1.879	10	1.216	5
1.796	10	1.176	<5
1.793	10	1.15	10
1.747	20		
1.717	10		
1.711	5		
1.68	20		
1.64	5		
1.618	10		
1.614	10		
1.597	5		
1.590	5		

III.B 7.

les méthodes de ITO (45) d'une part, et de HESSE-LIPSON (28) d'autre part.

Dans les deux cas, il apparaît qu'aucun de ces composés n'appartient à une structure de haute symétrie (cubique, quadratique ou hexagonale).

Nous avons ensuite testé la possibilité d'une symétrie orthorhombique, pour le composé $MgO.V_2O_5$ en utilisant un ordinateur Bull-Général Electric. Nous avons pour cela introduit les valeurs supposées de paramètre a, b et c de réseau déduites de l'analyse des fréquences d'apparition des différences des grandeurs $\frac{1}{d^2_{hkl}}$ (méthode de Ito) ou des grandeurs $\sin^2\theta$ (méthode de Hesse-Lipson). En nous limitant aux réflexions d'ordre 4, nous avons ainsi obtenu dans chaque cas 125 valeurs de d_{hkl} données par

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

que nous avons comparées aux valeurs expérimentales en tenant compte des absences de réflexion dans le système orthorhombique suivant MIRKIN (46).

Nous avons obtenu un excellent accord entre les valeurs calculées et expérimentales pour le composé $MgO.V_2O_5$ en admettant que

$$a = 7.72\ \text{Å} \qquad b = 12.55\ \text{Å} \qquad c = 6.12\ \text{Å}$$

Le tableau III.B.8. compare ces valeurs et indique les plans auxquels correspondent les réflexions indiquées.

h k l	d(obs)	d(calc)	I (%)
020	6,3	6,2	40
111	4,48	4,47	10
021	4,33	4,34	40
031	3,36	3,41	20
220	3,25	3,27	20
201	3,23	3,26	10
211	3,15	3,15	60
040		3,08	-
002	3,07	3,06	10
102	2,84	2,84	5
041	2,74	2,76	10
022	2,73	2,74	20
240	2,41	2,41	10
330	2,19	2,18	20
042	2,179	2,173	10
060	2,09	2,07	10
312	1,945	1,945	10
400	1,93	1,93	10
341	-	1,881	-
123	1,879	1,879	10
322	1,873	1,876	10
420	1,856	1,842	10
401	1,839	1,841	10
203	1,799	1,803	10
430	1,748	1,747	20
004	1,507	1,53	10
304	1,312	1,315	10
314	1,311	1,308	10
443	1,278	1,276	10
344	1,217	1,21	10

Tableau III.B.8. Comparaison des raies calculées et observées.

Il faut toutefois souligner que nous nous trouvons dans un cas peu favorable puisque la valeur 2 c = 12.24 Å diffère peu de b = 12.35 Å. Il est difficile dans ces conditions de différencier les réflexions dûes aux plans 001 de celles des plans 010. L'existence de doublets à d = 3,246 - 3,229 ; 2,74 - 2,728; 2,19 - 2,179 ; 1,856 - 1,839 justifie cependant sans ambiguité le choix que nous avons fait.

Dans le cas du composé 2 $MgO.V_2O_5$ α, la complexité des résultats des analyses mathématiques du diagramme de diffraction indique que ce composé est soit monoclinique, soit triclinique. Il n'est guère aisé de définir les caractéristiques d'un tel réseau à partir du seul diagramme de diffraction de poudres et il est indispensable de s'appuyer dans un tel cas sur une analyse des propriétés d'un monocristal. Ceci sort cependant du cadre de notre étude et est plus du ressort de la cristallographie.

b) Mesure des densités de ces différents composés.

Ces déterminations ont été faites à l'aide de picnomètres, sous vide primaire, en utilisant du toluène comme liquide mouillant (nos produits étant très sensibles à l'eau).

Nous avons répété plusieurs fois chaque mesure, tout en opérant très rapidement, afin d'éviter que l'humidité atmosphérique ne viennent perturber les mesures.

Les produits à étudier sont d'abord mis sous forme de pastilles, selon la méthode habituelle et traités thermiquement de la manière suivante:

$MgO.V_2O_5$ 700°/24 H.

$2\ MgO.V_2O_5\ \beta$ 600°/95 H.

$2\ MgO.V_2O_5\ \alpha$ 850°/38 H.

$2\ MgO.V_2O_5\ \alpha'$ 1000°/24 H.

$3\ MgO.V_2O_5$ 1000°/24 H. et 1000°/40 H.

Ces pastilles sont ensuite broyées très fin dans un mortier en agate et étuvées à 150°C pendant plusieurs heures.

Une rapide analyse à la caméra de Guinier-deWolf nous à permis d'éliminer le doute quant à la composition exacte de nos composés.

Si P_o représente le poids du picnomètre propre et sec,

P_1 le poids de ce picnomètre contenant la poudre à étudier,

P_2 le poids précédent contenant du toluène à la température T_1

P_3 le poids du picnomètre propre et sec (il faut avoir alors : $P_o=P_3$)

P_4 le poids P_2 de toluène à la température T_2

La densité cherchée est alors :

$$d = \frac{P}{V} = \frac{P_1 - P_o}{V_{pcn} - V_{reste}} \quad \text{avec} \quad V_{pcn} = \frac{P_4 - P_3}{d_{Tol.T_2}}$$

$$V_{reste} = \frac{P_2 - P_1}{d_{Tol.T_1}}$$

Nous rappelons dans le tableau qui suit la densité du toluène en fonction de la température ambiante :

T°C	d_{Tol}	T°C	d_{Tol}
18	0.8686	25	0.8623
19	0,8677	26	0.8614
20	0,8668	27	0.8605
21	0.8659	28	0.8596
22	0,8650	29	0.8587
23	0,8641	30	0.8578
24	0,8632		

Le tableau III.B.9. indique les valeurs des différentes mesures effectuées et les moyennes des résultats. Nous noterons que la densité mesurée pour le composé $3\,MgO.V_2O_5$ (3.427) concorde assez bien avec celle calculée par DURIF (3.475) d'après les R.X obtenus pour le même composé.

La valeur trouvée par défaut est tout à fait normale, car il n'est pratiquement pas possible d'éliminer par broyage la porosité interne d'un aggrégat polycristallin.

c) Indices de réfraction.

Les indices de réfraction des vanadates de magnésium sont ex-

Composé	$P = P_1 - P_o$	$V_{pen} = \frac{P_4 - P_3}{\frac{T_2}{d_{Tol}}}$	$V_r = \frac{P_{2-P_1}}{\frac{T_1}{d_{Tol}}}$	$d = \frac{P}{V}$	d moyenne
$MgO.V_2O_5$	2,0470	9,8767	9,3077	3,5975	
	1,6789	10,2119	9,7419	3,5721	3,585
$2MgO.V_2O_5$	1,6504	10,2119	9,7135	3,3113	
	1,1316	10,5101	10,1651	3,2800	
	1,1316	10,5124	10,1636	3,2771	
	1,3365	11,5998	11,1808	3,1897	
	1,3365	11,6092	11,1943	3,2212	
	1,3365	11,6092	11,1921	3,2042	3,247
$2MgO.V_2O_5$	1,5486	9,8767	9,4040	3,2760	
	1,5486	9,8767	9,4100	3,2465	
	0,9967	10,2119	9,9036	3,2328	
	0,9967	10,2119	9,9020	3,2245	3,245
$2MgO.V_2O_5$	1,6145	10,5124	9,9987	3,1428	3,127
	1,2672	11,6092	11,2024	3,1112	
$3MgO.V_2O_5$	2,1963	10,5124	9,8692	3,4146	
	2,2853	11,6092	10,9402	3,4119	
	2,0858	10,5124	9,9025	3,4199	3,417

Tableau III.B.9.

extrêmement élevés et les méthodes optiques classiques sont peu indiquées pour les mesurer. Nous avons préféré calculer ces indices en nous inspirant de la méthode de GLADSTONE et DALE (47) qui permet d'apprécier avec une très bonne approximation l'indice moyen d'un cristal. L'indice moyen n est donné par :

$$(n - 1) = (k_1.P_1/100 + k_2\ P_2/100 \text{ -etc ....}).\ d$$

où d est la densité

P_1, P_2, ... les pourcentages en poids des constituants

k_1, k_2, ... les énergies de réfraction spécifiques des constituants

D'après des mesures précises de JAFFE (48) et de LARSEN (47)

$$k_{V_2O_5} = 0{,}340 \qquad k_{MgO} = 0{,}200$$

Les calculs des indices de réfraction des vanadates de magnésium figurent dans le tableau (III.B .10)

Composé	Composition		d	n
	$P_{V_2O_5}$	P_{MgO}		
$MgO.V_2O_5$	81,98	18,02	3,585	2,128
$MgO.V_2O_5\ \beta$			3,247	1,965
$MgO.V_2O_5\ \alpha$	69,46	30.54	3.245	1,965
$MgO.V_2O_5\ \alpha'$			3,127	1,929
$MgO.V_2O_5$	60,26	39.74	3,417	1,972

Tableau III.B.10 - Indices de réfraction moyens calculés.

Notons que B.W. KING et L.L. SUBER (20) ont mesuté les indices d'un composé obtenu pour un mélange 3 MgO. V_2O_5 chauffé à 810°C et trouvé :

$n_\alpha = 1,99$; $n_\beta = 2.10$; $n_\gamma = 2,95$

Il n'ont toutefois pas identifié le composé cité, mais il s'agit vraisemblablement de 2 MgO.V_2O_5. Ces mesures confirment cependant les valeurs élevées des indices que nous avons calculés pour les vanadates de magnésium.

d) Propriétés physiques des composés binaires.

Nous avons résumé dans le tableau (III.B.11) les valeurs qui ont été déterminées dans les paragraphes précédents et permettant de caractériser physiquement les différents composés identifiés.

Formule du composé	Couleur	Transformation Fusion °C	Transformation Allotropie °C	Densité	Indice de réfraction calculé	Système
MgV_2O_6	Moutarde	756		3,585	2,13	orthorhombique
$Mg_2V_2O_7$ β	Beige		739	3,247	1,97	-
$Mg_2V_2O_7$ α	Jaune paille vif		917	3,245	1,97	triclinique ou monoclinique
$Mg_2V_2O_7$ α'	marron	1093		3,127	1,93	-
$Mg_3V_2O_8$	Jaune paille	1159		(3.475)*	1,97	orthorhombique

*Calculé par Durif (19)

Tableau III.B.11; Résumé des propriétés physiques des différents composés du système MgO-V_2O_5

III.C. Conclusion.

La nature et le domaine de stabilité des composés binaires que nous avons mis en évidence dans le système MgO V_2O_5 sont résumés dans le tableau ci-[illegible].

Phase	Domaine de stabilité
MgV_2O_6	jusqu'à 756°C
$Mg_2V_2O_7$ β	Jusqu'à 738°C
$Mg_2V_2O_7$ α	de 738°C à 917°C
$Mg_2V_2O_7$ α'	de 917°C à 1093°C
$Mg_3V_2O_8$	jusqu'à [illegible]

Tous ces composés ont été mis en évidence par les différentes techniques de diffraction de Rayons X, microscopie en lumière transmise et réfléchie, et la microsonde électronique. Leurs caractéristiques physiques principales ont été mesurées ou calculées. Nous avons déterminé au moyen de la conductivité électrique et l'analyse thermique différentielle les domaines de stabilité de ces phases et les températures de fusion. L'ensemble de ces données nous a permis de construire un diagramme des phases cohérent avec l'ensemble des résultats expérimentaux et les exigences théoriques.

Le résultat auquel nous avons abouti diffère considérablement de celui de LEILANN et ses collaborateurs. Tous les composés signalés comme purs par ces chercheurs, à savoir MgV_4O_{11}, $Mg_3V_4O_{13}$ et

et $Mg_7V_6O_{22}$, ne [illegible] [illegible], soit entre V_2O_5 et [illegible]V_2O_5, soit entre [illegible]V_2O_5 et [illegible]V_2O_7, [illegible] enfin entre [illegible]V_2O_7 et [illegible]V_2O_8.

Les résultats [illegible] par L.[illegible] [illegible] et [illegible] KING (20), c'est-à-dire l'existence d'un composé pur de formule 3 MgO.2 V_2O_5 et de solutions solides avec un excés de V_2O_5, ne semblent pas conformes aux analyses détaillées que nous avons effectuées.

Nos observations, par contre, sont en parfait accord avec les résultats et hypothèses de Robijn (2) et Durif (19).

D'autre part, suivant Lehmann, on assisterait à une décomposition de V_2O_5 en V_2O_3, pour les teneurs élevées en MgO (MgO = 88 % Molaire). Or, à basse température dans les différentes expériences de diffractions de Rayons X à 604°/18 H, 728°/18H, 818°C/17 H, 906°C/18 H et 1005°/18 H, nous n'avons observé aucun signe caractéristique de la présence de V_2O_3 (3,65 60 %, 2,70 80 %, 2,47 60 % et 1,69 100 %) et ceci pour les teneurs en MgO supérieures à 50 % massique. Nous pensons que Lehmann et ses collaborateurs ont attribué à V_2O_3 le pic apparaissant à 2,47 Å, alors que celui-ci caractérise le composé 3 MgO.V_2O_5 (2,46 Å observé et 2,49 Å calculé par Durif ; 2,46 Å et 2,496 Å suivant nos observations).

A partir de 1100°C, l'étude du diagramme de diffraction des rayons X seul pour résoudre ce problème ne nous a pas paru suffisant. Une série de mesures à la thermobalance (49) jusqu'à 1200°C n'a pas indiqué de perte de poids notable, imputable à la formation de V_2O_3 par réduction de V_2O_5. Les analyses effectuées à la microsonde sont en outre en totale contradiction avec cette hypothèse.

CHAPITRE IV. CINETIQUE DES REACTIONS ENTRE LES OXYDES V_2O_5 et MgO.

Introduction.

Après avoir défini les phases stables à l'équilibre dans le système $MgOV_2O_5$, nous allons étudier le mécanisme des réactions entre ces oxydes en analysant l'évolution des produits de la réaction en fonction du temps.

On sait que la cinétique des réactions dans lesquelles intervient une phase solide au moins, se complique généralement par la contribution du phénomène de transfert de matière dans cette phase. Le mécanisme de telles réactions est en conséquence lié principalement à la diffusion des espèces dans la phase solide qui représente l'étape lente de la réaction.

L'étude du mécanisme de ces réactions nécessite une technique expérimentale particulière qui a fait l'objet d'une série d'études antérieures dans le laboratoire de Chimie des Solides de l'Université de Bruxelles (50),(51),(52).

Il s'agit là principalement de réaliser un contact efficace entre deux pastilles constituées chacune de l'un des oxydes à étudier. On analyse ensuite à l'aide de techniques diverses la composition chimique et minéralogique des phases qui apparaissent au cours d'un traitement isotherme, en utilisant par exemple la fluorescence et la diffraction des rayons X.

La microsonde électronique nous a permis de réaliser dans ce

domaine une amélioration importante, car cette technique analytique possède un pouvoir de résolution d'une précision largement supérieure aux méthodes précédentes.

Afin de couvrir expérimentalement les différents cas qui peuvent se présenter en pratique, nous avons réalisé des contacts entre des pastilles d'oxyde de vanadium et d'oxyde de magnésium à différentes températures. Afin de préciser le mécanisme de ces réactions, nous avons de plus imaginé deux expériences en utilisant un monocristal de périclase en contact avec une poudre de V_2O_5.

Nous allons décrire successivement dans le présent chapitre les résultats de ces expériences en tentant de dégager le mécanisme qui contrôle les réactions entre MgO et V_2O_5.

IV.A. Réaction entre les oxydes polycristallins.

IV.A.1 Préparation des couples de diffusion.

Deux pastilles de MgO et de V_2O_5 ont été préparées dans les conditions habituelles. Avant de procéder aux traitements thermiques de ces pastilles en contact, nous avons procédé à un frittage préalable de MgO (1500°C/6 H) dans un four à super-kanthal, afin d'éliminer sa porosité excessive.

Les traitements thermiques effectués ont été les suivants :

a) Contact I : 670°C pendant 7 jours

b) Contact II : 830°C pendant 4 jours

c) Contact III : 1000°C pendant 17 heures.

Après une trempe à l'air, les échantillons sont enrobés dans l'araldite.

Nous avons enlevé les parties externes de l'échantillon afin d'éliminer les zones où les phénomènes de diffusion sont complexes par suite des effets de bord.

On réalise ensuite une coupe perpendiculaire au plan de contact initial des deux pastilles en usant une face du couple à l'aide de papiers au carbure de silicium d'abord, de pâtes diamantées de 7 et 1µ ensuite pour assurer l'obtention d'une face bien polie.

On peut ainsi suivre à l'aide de la microsonde électronique le profil de concentration des espèces ioniques et la nature des phases qui apparaissent en cours de la réaction suivant un axe parallèle à la diffusion.

Nous présenterons successivement les images électroniques de composition et les comptages effectués dans les différentes phases présentes dans les trois traitements thermiques précisés ci-dessus.

IV.A.2. Analyse des couples diffusion.

a) Essai à 670°C pendant 7 jours.

La figure IV.1. représente une zone typique obtenue lors du contact de MgO avec V_2O_5 à 670°C. Rappelons que l'image électronique de composition est d'autant plus sombre que le nombre atomique moyen de la phase est plus faible.

On distingue aisément dans cette image électronique quatre phases qui ont été analysées attentivement par comptages successifs

point par point. Ces comptages, ainsi que des enregistrements des balayages effectués au travers des cristaux, montrent que les produits de la réaction de contact sont cependant plus complexes. Le tableau IV.A.1 Indique les résultats obtenus.

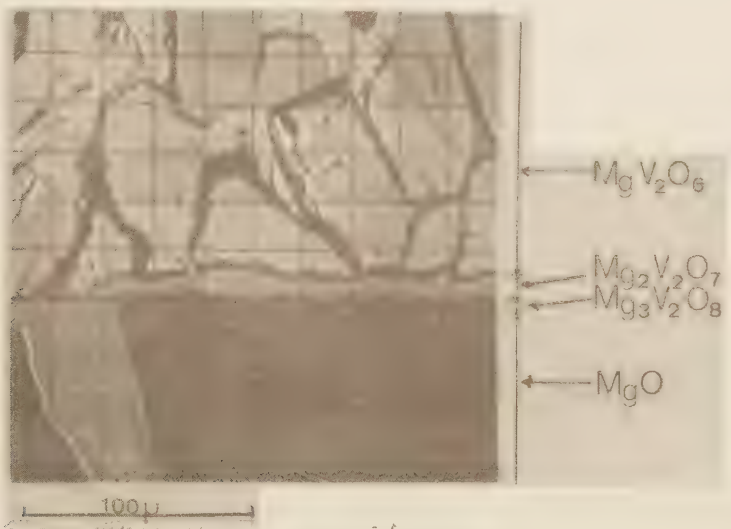


Fig.IV.1 contact 670°/ 7 jours 15 kV.

En partant du périclase, on observe d'abord une très mince couche de $Mg_3V_2O_8$ à la périphérie des cristaux de MgO. Ceux-ci sont entourés d'une couche plus importante de $Mg_2V_2O_7$. On trouve ensuite des cristaux de MgV_2O_6 noyés dans une phase liquide où apparait progressivement l'oxyde V_2O_5.

Nous constatons donc que les phases qui apparaissent au cours du contact entre les deux oxydes correspondent à toutes les phases que l'on obtiendrait en traçant une horizontale dans le diagramme d'équilibre à 670°C.

Du point de vue de la cinétique des réactions à l'état solide, il est important de vérifier si on observe le même

Echantillon	Conditions de mesure :		Références c/s	Courant échantillons
Contact 670°C/7 j.	Eo = 15 Kv i ~ 0,2 µA Film : cuivre		V_2O_5 = 6490 MgO = 2835	0,196 µA 0,185 µA
Phases	Moyenne des comptages c/	Intensité relative (%)	Titre massique	Phases identifiées
I	V = 0 Mg = 2890	0 101,9	V_2O_5 = 0 MgO = 102	MgO
II	V = 3835 Mg = 827	V = 59,09 Mg= 29,17	V_2O_5 = 59,1 MgO = 45,10	3 MgO.V_2O_5
III	V = 4459 Mg = 639	V = 68,70 Mg= 27,45	V_2O_5 = 68,70 MgO = 43,5	2 MgO.V_2O_5
IV	V = 5359 Mg = 352	V = 82,57 Mg= 12,42	V_2O_5 = 82,6 MgO = 23,0	MgO.V_2O_5
V	V = 5847 Mg = 198	V = 90,09 Mg= 6,98	V_2O_5 = 90,1 MgO = 14,0	Liquide
VI	V = 6649 Mg = 16	V = 102,4 Mg= 0,6	V_2O_5 = 102,4 MgO = 0,6	V_2O_5

Tableau IV.A.1. : Résultats des analyses du contact 670°C/7 jours.

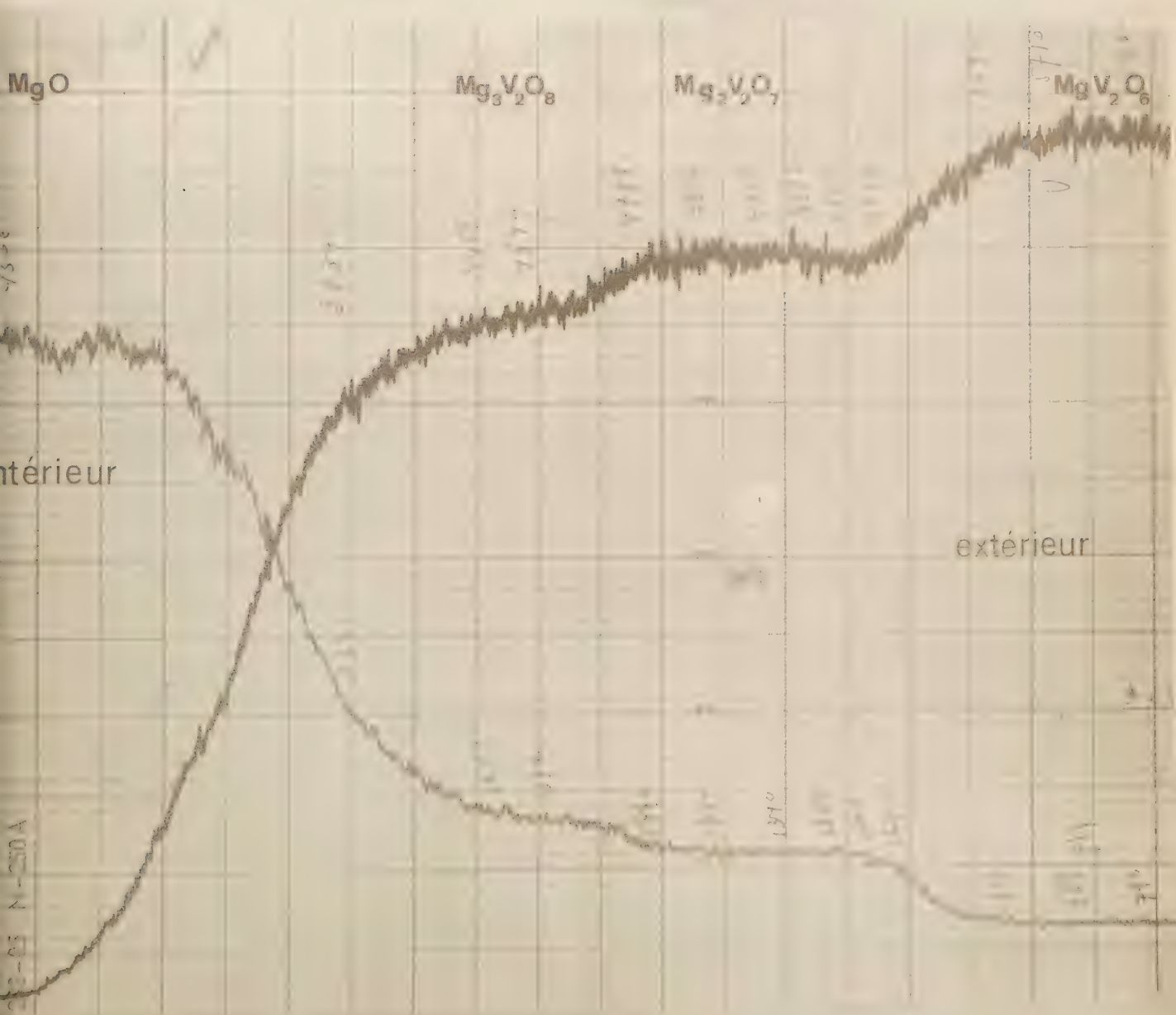
type de réaction lorsqu'on mélange intimement les poudres de MgO et de V_2O_5.

Nous avons réalisé une telle expérience dans le cas d'un mélange équimoléculaire de MgO et de V_2O_5 traité à 700°C pendant 23 h. A l'équilibre, on devrait obtenir uniquement le composé MgV_2O_6. La durée de l'expérience est cependant insuffisante pour que cet équilibre soit réalisé et l'image électronique du produit de la réaction met en évidence les diverses phases qui apparaissent au cours de la réaction (fig.IV.2a,2b). On observe en effet des grains de périclase qui n'ont pas encore totalement réagi et qui présentent en bordure une couche de composition différente, que nous avons analysée.

La figure (IV. 3.) représente le tracé du profil de concentration du magnésium et du vanadium lorsqu'on se déplace de l'extérieur du grain (53). On constate successivement (de droite à gauche), la zone de MgV_2O_6, de MgV_2O_7, de $Mg_3V_2O_8$ et enfin une zone de diffusion de V dans MgO sur plusieurs microns qui se marque, d'autre part, par un phénomène de fluorescence sous l'impact du faisceau électronique (fig. IV. 2.a).

Les résultats sont similaires à ceux obtenus lors du contact des pastilles de MgO et de V_2O_5 et justifient donc cette technique expérimentale.

Fig.IV.2.



g.IV.3; Balayage de l'extérieur vers l'intérieur d'un grain de périclase

b) Essai à 830° pendant 4 jours.

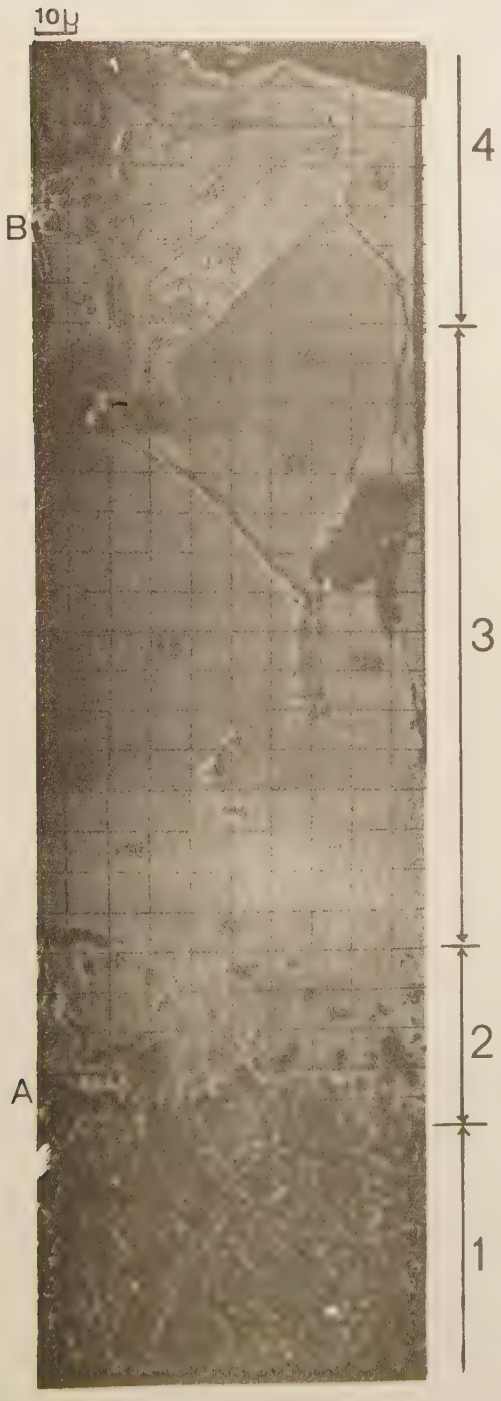
La figure (IV. 4.) représente l'image électronique du contact des pastilles de MgO et de V_2O_5 après traitement thermique à 830° pendant 4 jours. Le tableau IV.A.2. indique les résultats des comptages effectués dans les diverses phases mises en évidence.

Echantillon	Conditions de mesure		Références c/s	Courant échantillon
Contact 830°C/4 j.	E_o = 15 KV i = 0,2 µA Film : cuivre		V_2O_5 = 6580 MgO = 2878	0,85 µA 0,197 µA
Phases	Moyenne des comptages (C/s	Intensité relative (%)	Titre massique (%)	Phases identifiées
I	V = 0 Mg = 2929	V = 0 Mg = 101,77	V_2O_5 = 0 MgO = 101,8	MgO
II	V = 3846 Mg = 862	V = 101,77 Mg = 29,88	V_2O_5 = 58,5 MgO = 46,2	3 MgO.V_2O_5
III	V = 4509 Mg = 660	V = 68,52 Mg = 22,93	V_2O_5 = 68,5 MgO = 37,7	2 MgO.V_2O_5
IV	V = 5376 Mg = 357	V = 81,70 Mg = 12,40	V_2O_5 = 81,7 MgO = 22,7	MgO.V_2O_5 (Tr)
V	V = 6628 Mg = 28	V = 100,72 Mg = 0,97	V_2O_5 = 100,7 MgO = 2,5	V_2O_5

Tableau IV.A.2. Résultats des analyses du contact 830°C/4 jours.

Fig. IV. 5.

Contact 1000°C/17H.
Film : Cu.E_o : 15 kV.



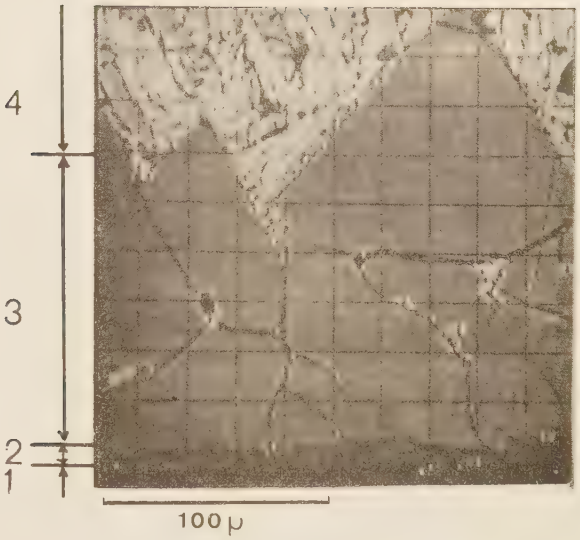


Fig. IV.,4

Contact : 830°/ 4 jours
Film : Cu . E_o 15 kV

1 MgO

2 $Mg_2V_2O_7$

3 $Mg_3V_2O_8$

4 Liquide

On distingue depuis le bas jusqu'au haut de cette figure - : le périclase, une mince bande de $Mg_3V_2O_8$, de grands cristaux de $Mg_2V_2O_7$ et enfin, la phase liquide dans laquelle on observe des cristaux de V_2O_5 et des traces de MgV_2O_6, ce dernier composé étant certainement apparu lors du refroidissement.

Les phases principales qui apparaissent dans ce contact sont à nouveau celles prévues par le diagramme d'équilibre à 830°C.

c) Essai à 1000°C pendant 17 heures.

Nous avons représenté dans la figure (IV. 5) l'image électronique du contact après traitement thermique en deux parties :
- une image détaillée de la zone riche en MgO (A), complétée par
- une image globale de la zone riche en V_2O_5 (B).

Les résultats des comptages effectués dans ces différentes zones sont représentés dans le tableau IV.A.3.

Les phénomènes sont analogues à ceux décrits dans le paragraphe précédent, l'élévation de température se marquant uniquement par un accroissement de l'épaisseur des différentes couches réactionnelles.

Les phases observées sont conformes à l'isotherme de 1000° dans le diagramme d'équilibre que nous avons établi. L'interprétation du mécanisme de diffusion en présence d'une phase liquide est généralement complexe et l'exemple du système $MgO-V_2O_5$ n'échappe pas à cette règle.

La phase liquide peut en effet pénétrer facilement par simple écoulement dans les pores du solide et contribuer ainsi largement au phénomène de transfert de matière. On est forcé dans ces conditions, de se limiter à une description qualitative de ces phénomènes.

Echantillon	Conditions de mesure		Références c/s	Courant échant.
Contact 1000°C/17 H	E_o = 15 KV i = 0,2 µA Film Cuivre		V_2O_5 = 6571 MgO = 2856	0,183 µA 0,193 µA
Phases	Moyenne des comptages (c/s)	Intensité relative (%)	Titre massique %	Phases identifiées
I	V = 0 Mg = 2947	V = 0 Mg = 103,80	V_2O_5 = 0 MgO = 103,8	MgO
II	V = 3873 Mg = 948	V = 58,98 Mg = 33,19	V_2O_5 = 59,0 MgO = 50,0	3 MgO.V_2O_5
III	V = 4467 Mg = 692	V = 67,98 Mg = 24,22	V_2O_5 = 68,0 MgO = 39,2	2 MgO.V_2O_5
IV	V = 6112 Mg = 149	V = 93,01 Mg = 5,15	V_2O_5 = 93,0 MgO = 10,1	Liquide

Tableau IV. A. 3. Résultats des analyses du contact 1000°C/17 Heures.

Envisageons tout d'abord les réactions qui se produisent en phase solide. L'examen des images électroniques des contacts que nous avons étudiés montrent sans ambiguité, qu'il se forme à la périphérie des grains de périclase, une zone de $Mg_3V_2O_8$ produite par la diffusion de V_2O_5 dans MgO à l'état solide.

Il se produit, d'autre part, une migration du magnésium dans le V_2O_5 et s'y dissout.

La formation des composés MgV_2O_6 et $Mg_2V_2O_7$ peut alors s'expliquer suivant deux mécanismes :

1°) La couche de $Mg_3V_2O_8$ se dissout au fur et à mesure de sa formation. Lorsque le liquide, au voisinage de l'interface solide-liquide est saturé en MgO, il se dépose, conformément au diagramme des phases, les solide en équilibre à la température considérée avec cette phase liquide.

2°) La zone de $Mg_3V_2O_8$ constitue une couche protectrice dont la dissolution dans la phase liquide est lente. Dans ce cas, il s'établit au travers de cette couche une diffusion du magnésium vers la phase liquide et une contre-diffusion du vanadium vers le périclase (54). Il se forme alors une série de couches réactionnelles dans lesquelles on retrouve successivement toutes les phases solides possibles du système à la température de l'expérience.

Les essais effectués à 670°C et à 700°C nous semblent déterminants dans le choix des mécanismes possibles. L'image électronique (IV.2 a et b) montre en effet clairement que la couche de

$Mg_2V_2O_7$ épouse parfaitement la forme des grains de périclase et résulte d'une diffusion de vanadium dans $Mg_3V_2O_8$.

Le mécanisme de formation de MgV_2O_6 est vraisemblablement plus complexe. On remarque, en effet, que ce composé se forme immédiatement au contact de $Mg_2V_2O_7$ et qu'il peut résulter à son tour de la diffusion de V_2O_5 dans $Mg_2V_2O_7$. La configuration des phases n'exclut cependant nullement une contribution de la phase liquide à la synthèse de MgV_2O_6 suivant le premier mécanisme.

IV.A.3. Analyse de la diffusion en phase solide.

Rappelons la seconde équation de Fick, écrite sous sa forme générale :

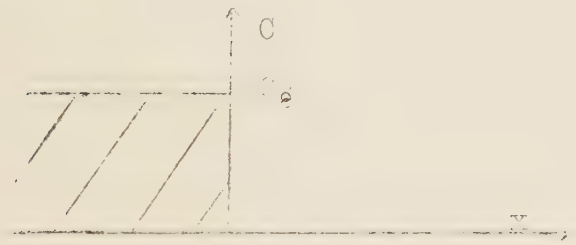
$$\frac{dc}{dt} = \text{div } (D \text{ grad } c) \qquad (55)$$

Comme nous avons pris soin d'éliminer les bords extérieurs de la pastille de MgO, nous pouvons dire que la diffusion ne s'opère que dans une seule direction. La réaction ci-dessus devient alors

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx}\left(D \frac{dc}{dx}\right)$$

Comme la zone de diffusion est faible par rapport à l'épaisseur des pastilles, nous sommes dans le cas du modèle cylindrique semi-infini avec diffusion parallèle à l'axe de révolution. Les conditions initiales peuvent être schématisées comme suit :

$x < 0$
$x > 0$
} pour $t = o$



Dans une couche cylindrique d'épaisseur $d\varphi$ il y aura la quantité de matière :

$$M = C_o \cdot d \quad \text{(section unitaire)}$$

au temps t, la concentration dc, situé à une distance φ sera :

$$dc = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{\varphi^2}{4\,Dt}\right) \quad \text{soit, après intégration}$$

$$c(x,t) = \frac{C_o}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_x^{\infty} \exp\left(-\frac{\varphi^2}{4\,Dt}\right) . d\varphi$$

ce qui donne, après résolution

$$C_{(x,t)} = \frac{1}{2} C_o \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right) \quad \text{, soit en appliquant le}$$

principe de la réflexion (56)

$$C = C_o \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right) \quad -$$

$\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ est une fonction d'erreur donnée par la relation

$$\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \frac{2}{\sqrt{Dt}} \int_o^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \qquad (57)$$

La quantité M de matière (V_2O_5) qui a traversé l'interface unitaire et pénétré dans MgO pendant le temps t est donnée par

l'expression

$$M_{(t)} = 2\, C_o \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

ces équations ne sont toutefois valables que si la diffusion s'opère dans une seule phase et que le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration.

Dans le cas d'un système polyphasé comme le nôtre, les équations sont beaucoup plus compliquées et l'analyse mathématique rigoureuse devient impossible. On utilise dans de tels cas des solutions approchées.

Considérons qu'après un temps petit par rapport à la durée de l'expérience, toutes les phases solides que nous obtenons finalement sont apparues sous forme d'une mince couche. Le processus de diffusion se traduit alors par une croissance progressive de ces couches, à une vitesse qui va dépendre du bilan total de matière dans chacune des phases.

Schématisons notre modèle de la manière suivante :

MgO ¦ $Mg_3V_2O_8$ ¦ $Mg_2V_2O_7$ ¦ MgV_2O_6 ¦ phase Liquide

Tous les ions vanadium se trouvant dans MgV_2O_6 ont dû nécessairement y diffuser. De même, tous ceux se trouvant à gauche de l'interface MgV_2O_6 $Mg_2V_2O_7$ ont dû diffuser dans $Mg_2V_2O_7$ et ainsi de suite.

Or, ces différentes quantités peuvent être mesurées en

intégrant la surface délimitée par la courbe représentant la variation de la concentration de la matière diffusante (V_2O_5) en fonction de la profondeur (x).

On peut alors appliquer pour chacune des phases l'équation ci-dessus et obtenir une valeur indicative d'un coefficient de diffusion global. Ce traitement n'est pas rigoureux, mais il fournit des grandeurs numériques d'un intérêt évident, puisqu'il permet de calculer l'évolution des couches réactionnelles au cours du temps.

A l'aide des microphotographies (IV. 1.) et (IV. 4.) nous avons mesuré la profondeur de pénétration de V_2O_5 dans les phases MgV_2O_6, $Mg_2V_2O_7$, $Mg_3V_2O_8$ dans le premier cas, et $Mg_2V_2O_7$ et $Mg_3V_2O_8$ dans le second cas. Pour le contact 1000°C/17 H (figure IV.5.), les zones sont bien développées et les mesures ponctuelles ont été directement faites par microsonde électronique. Le tableau suivant (IV. A. 4.) résume les valeurs numériques ainsi obtenues. Lesprofils de concentration des trois expériences décrites sont représentées dans les figures IV.6 (a,b et c).

E_o = 25 KV Film = Cu	Références	V_2O_5 = 14.856 c/s i = 2.10^{-7} A MgO = 500 c/s i = 2.10^{-7} A			
N°	Résultats c/s	Intensité Relat. (V %)	N°	Résultats c/s	Intensité Relat. (V %)
1	13	0,087	14	8497	57,2
2	18	0,12	15	8702	58,6
3	24	0,16	16	9852	66,4
4	15	0,15	17	9958	67,0
5	30	0,20	18	9994	67,4
6	220	1,48	19	9880	66,5
7	2388	16,05	20	9915	66,7
8	8640	58,2	21	9901	66,6
9	8630	58,2	22	13254	90,0
10	8639	58,2	23	13245	89,2
11	8977	60,03	24	12913	87,0
12	8771	59,0	25	12870	86,2
13	8892	59,8	26	13374	90,0

Tableau IV.A.4. Concentrations relatives du Vanadium lors des mesures ponctuelles.

Les différents calculs que nous avons développés pour résoudre l'équation au début de ce paragraphe, nous donnent les différentes valeurs des coefficients de diffusion apparents que nous présentons sous forme de tableau (IV.A.5.).

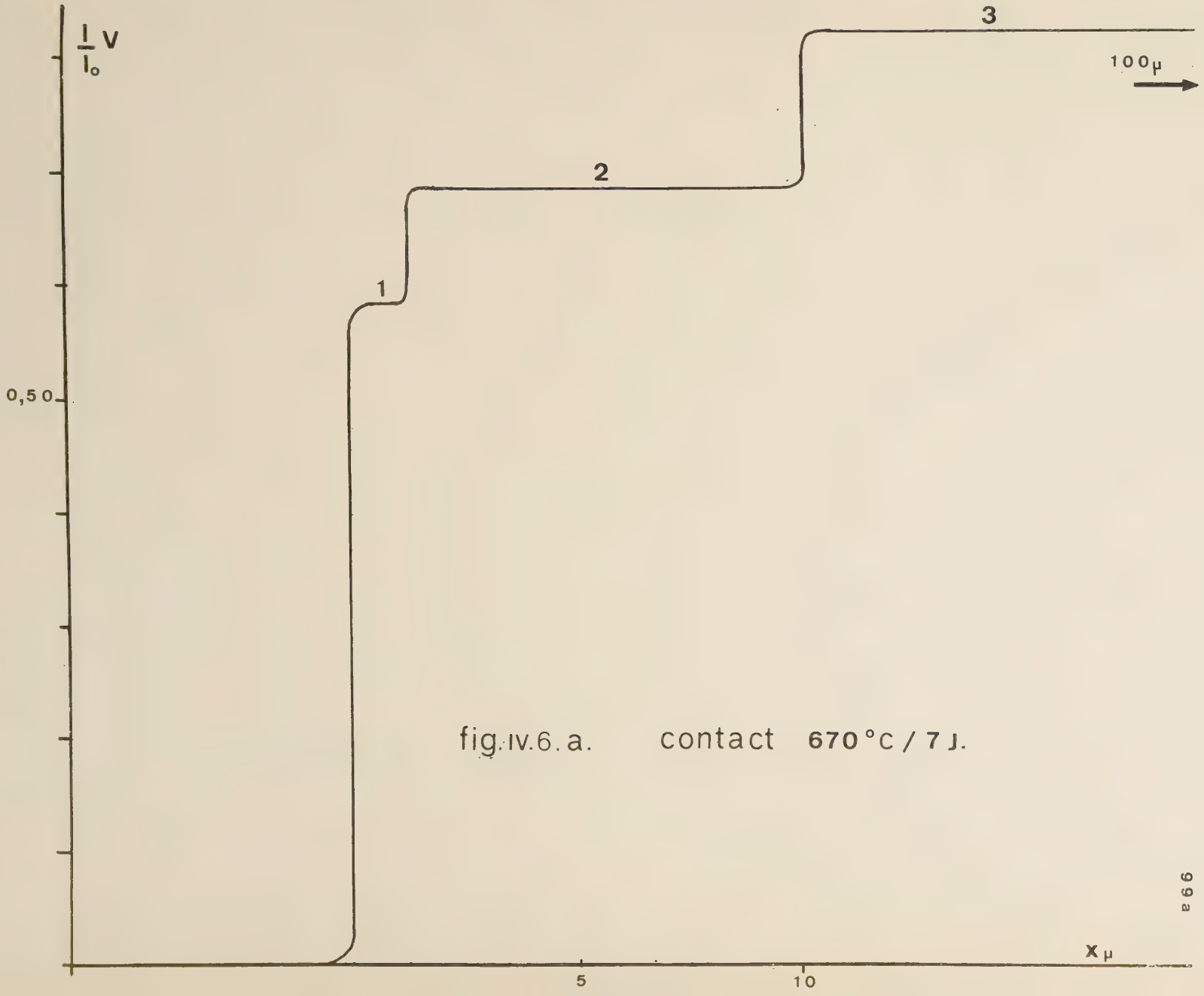


fig. IV.6.a. contact 670°C / 7 J.

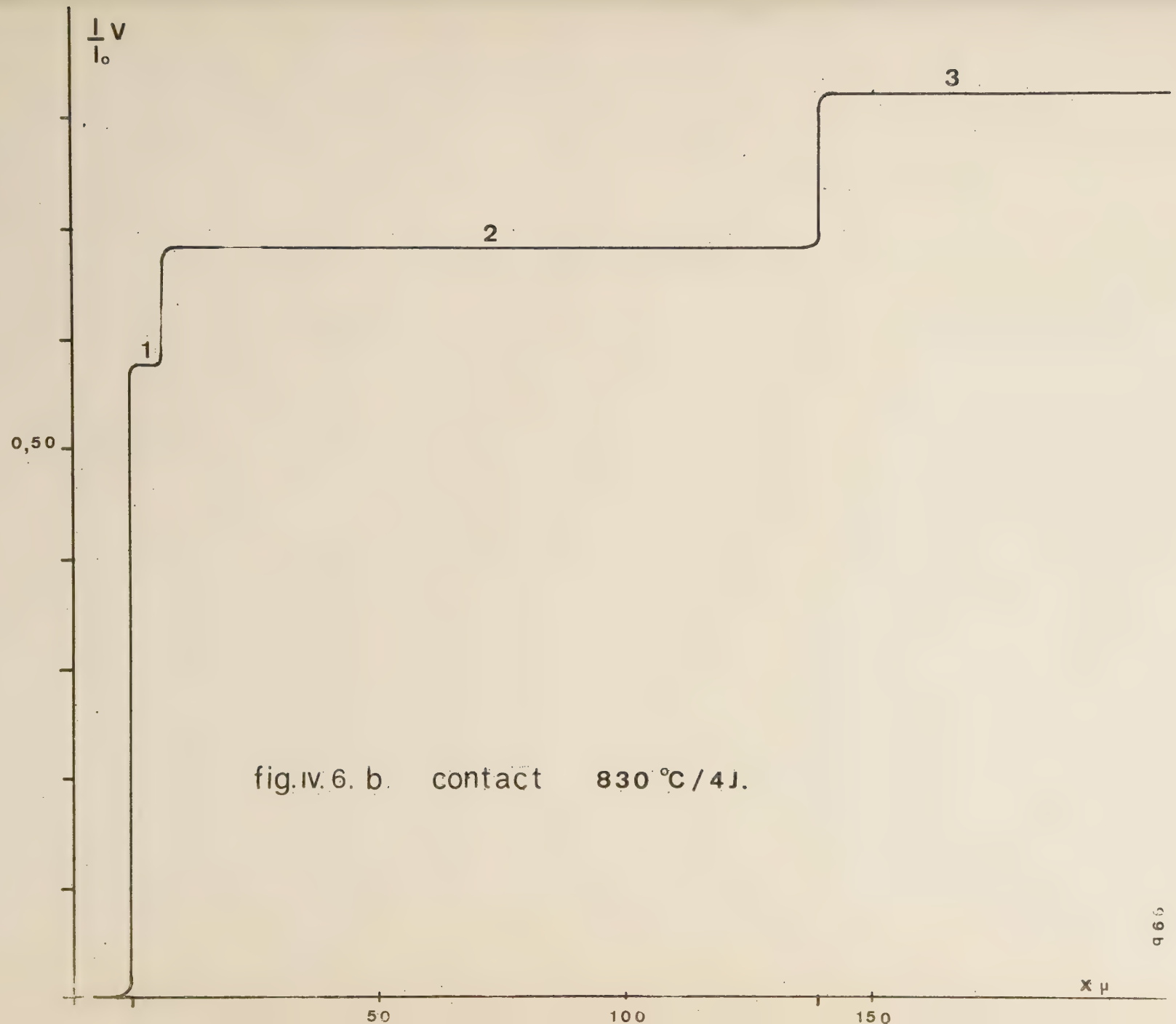


fig. IV. 6. b contact 830 °C / 4 J.

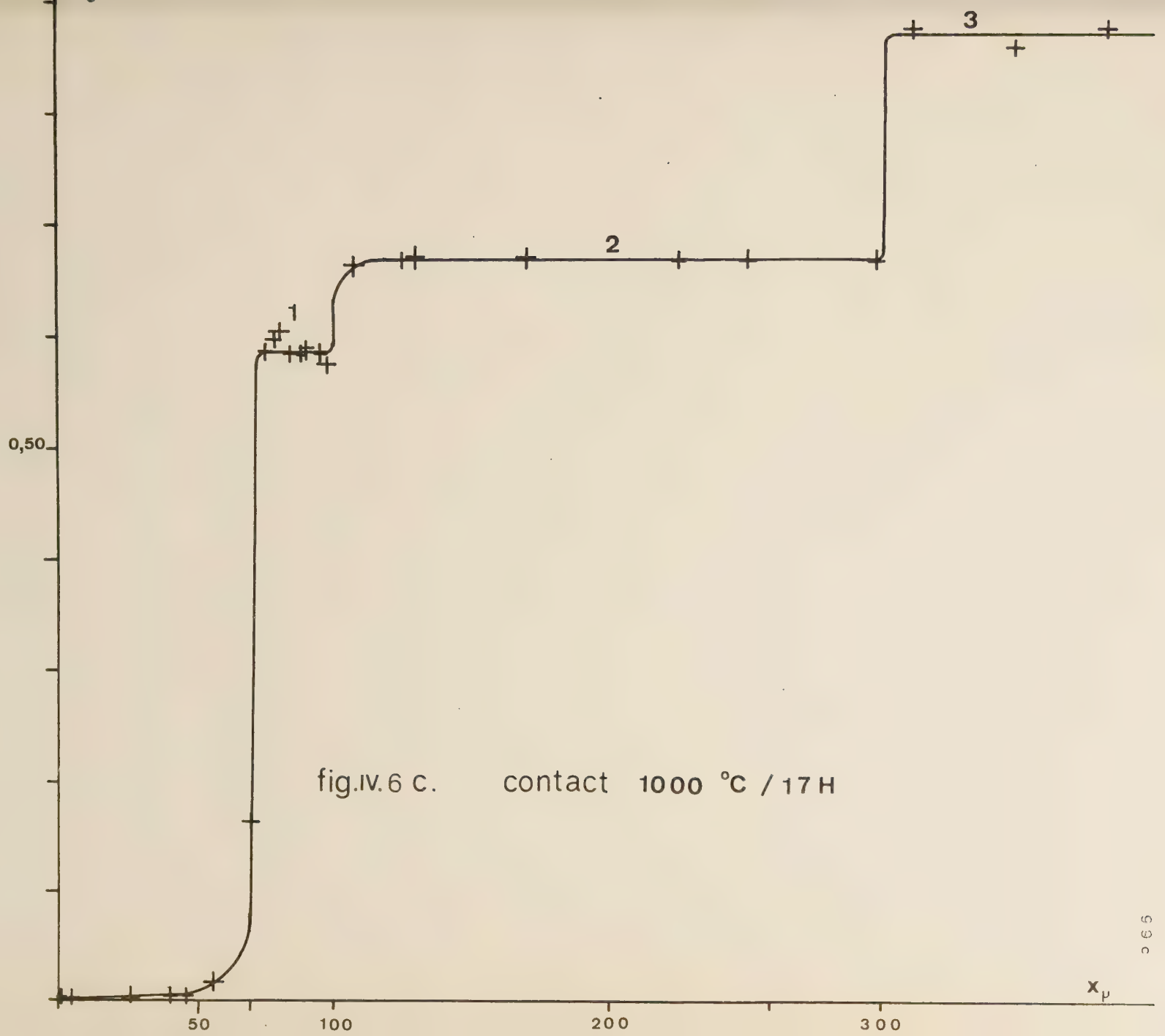


fig.IV.6 c. contact 1000 °C / 17 H

Echantillon	3 $MgO.V_2O_5$	2 $MgO.V_2O_5$	T^{-1} °K
Contact 670°C	$0,297.10^{-11}$	$0,598.10^{-13}$	$10,6.10^{-4}$
Contact 830°C	$0,706.10^{-9}$	$2,26.10^{-11}$	$8,18.10^{-4}$
Contact 1000°C	$1,0 \quad 10^{-8}$	$1,5.10^{-10}$	$7,87.10^{-4}$

Tableau : IV.A.5.

Nous pouvons exprimer l'évolution de ces coefficients de diffusion apparents en admettant qu'ils varient selon l'expression

$$D = D_o \quad \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

La détermination de l'énergie d'activation est donnée par la pente de la droite représentant la variation de $\text{Log}\frac{D}{D_o}$ en fonction de $\frac{1}{RT}$. Nous avons représenté nos résultats conformément à cette équation dans la figure (IV.7.)

Les coefficients se placent sur deux droites parallèles ; l'énergie d'activation correspondant vaut 70 kcal/mol.

IV.B. Diffusion dans un monocristal de périclase.

Introduction.

Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre que les phénomènes de diffusion dans des ensembles polycristallins

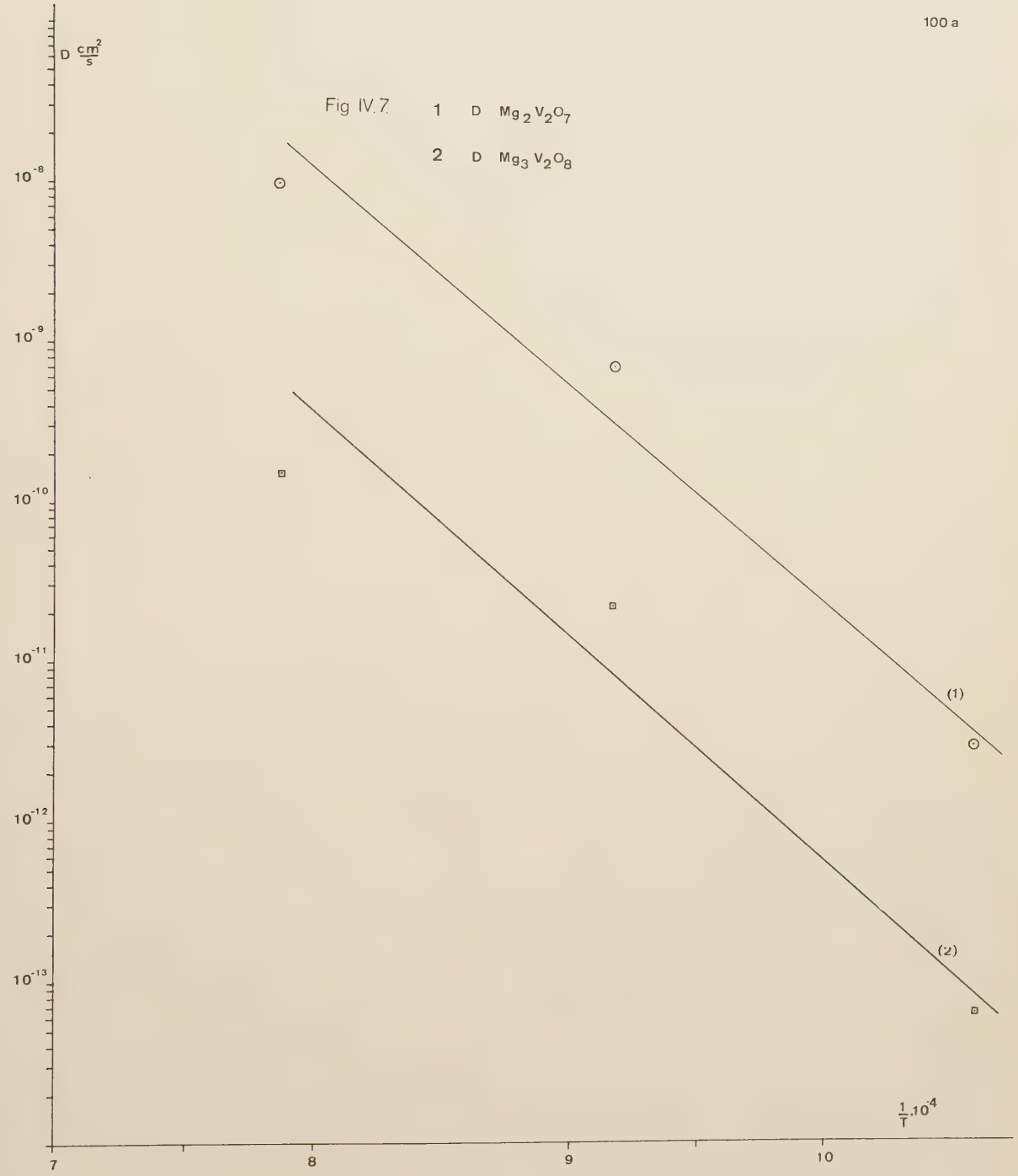


Fig IV.7 1 D $Mg_2V_2O_7$

2 D $Mg_3V_2O_8$

pouvaient se compliquer notamment lorsqu'il apparaissait une phase liquide qui peut migrer dans les pores ou le long des joints de grains (58) 59) (60).

C'est pourquoi nous avons complété les mesures cinétiques de la réaction entre V_2O_5 et MgO en utilisant un monocristal de périclase que nous avons fait réagir avec une couche de V_2O_5 pendant 167 heures à 1000°C.

Pour préciser le mode de formation du vanadate $Mg_3V_2O_8$ à la surface des grains de MgO, nous avons imaginé une technique expérimentale qui nous a permis d'isoler la réaction de formation de ce composé à la surface d'un monocristal de périclase.

Dans cette dernière expérience, nous avons observé incidemment un phénomène de diffusion le long des dislocations du monocristal, suivant un mode particulier que nous décrirons.

IV.B.1 . Expérience de diffusion à 1000°C.

Afin d'améliorer l'interface de contact solide-solide, nous avons déposé un mince film de V_2O_5 sur une plaque monocristalline de MgO (1 cm x 1 cm) et 0,14 cm d'épaisseur, fournie par Semi-Elements Incorporated (U.S.A.). La poudre de V_2O_5 (0,25 g) préalablement passée au tamis n° 325 ASTM, est dispersée aux ultra-sons dans 100 cm^3 d'alcool éthylique absolu. Une faible quantité de particules recouvre par sédimentation la plaque de MgO. L'échantillon est retiré après évaporation totale de l'alcool, et séchage sous infrarouge (Lampe Philips 250 W/20 H.)

Suivant les expériences précédentes et le diagramme d'équilibre du système, les produits de la réaction entre MgO et V_2O_5 à cette température ne comportent que les phases solides $Mg_2V_2O_7$ et $Mg_3V_2O_8$ en plus de la phase liquide.

La figure IV.8.a. montre l'image électronique du produit de la réaction, après avoir effectué une coupe le long d'un plan parallèle à la direction de la diffusion. L'image électronique (IV.8.a.) montre que le composé $Mg_3V_2O_8$ provient d'une diffusion directe de V_2O_5 à l'état solide dans le périclase.

Le composé $Mg_2V_2O_7$ par contre, ne semble pas lié directement au composé $Mg_3V_2O_8$ mais séparé de celui-ci par un joint de grains dans lequel on pourrait trouver de la phase liquide, (la teinte claire de l'image électronique correspond à la résine ayant servi à enrober l'échantillon; la phase liquide devrait, d'après son nombre atomique moyen, apparaître en noir dans le cliché). Dans ce cas, la formation de $Mg_2V_2O_7$ se ferait par dissolution progressive de $Mg_3V_2O_8$ et reprécipitation de $Mg_2V_2O_7$.

Pour élucider cette question, nous avons effectué une série de balayages au travers de la zone réactionnelle. (Fig.IV.8.b.)

Les résultats sont dans tous les cas identiques et la figure (IV.8.c.) représente un exemple typique du profil de concentration entre les phases solides. On constate qu'il existe une continuité parfaite du profil de diffusion de MgO et de V_2O_5 au travers des trois phases. On n'observe aucun renforcement en vanadium dans le joint de grain, excluant la présence de phase liquide.

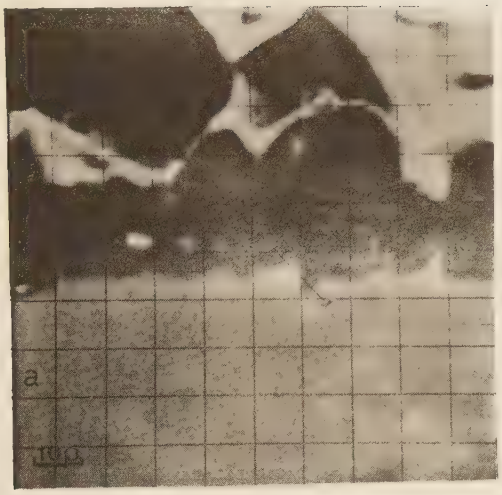
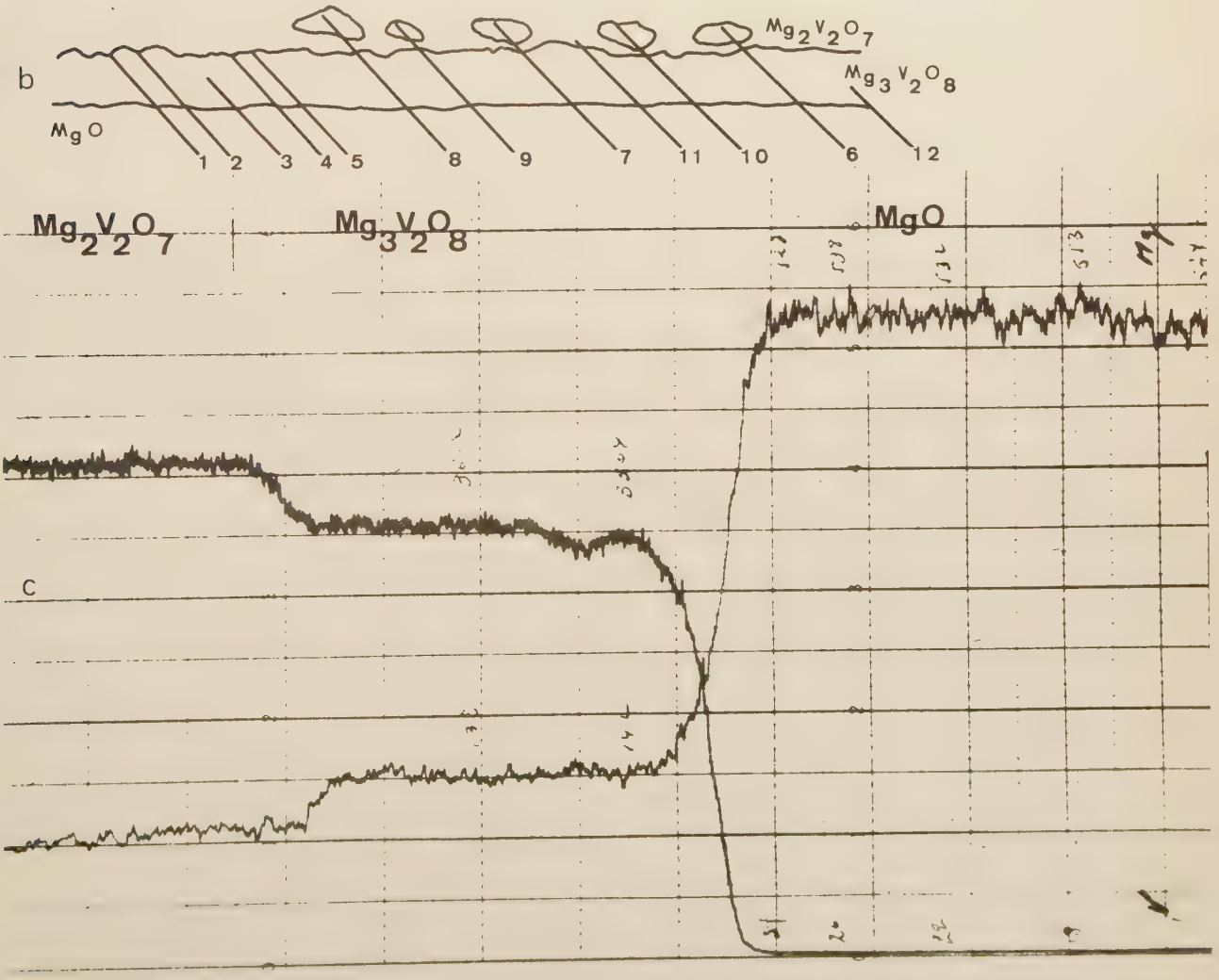


Fig. IV-8. Diffusion sur monocristal.
(a) coupe selon un plan parallèle à la diffusion.
(b) balayages effectués.
(c) enregistrement du balayage n° 10



On peut conclure de cette expérience que la formation de $Mg_2V_2O_7$ et $Mg_3V_2O_8$ s'effectue principalement par diffusion à l'état solide de V_2O_5 dans MgO.

IV.B.2. Etude de la réaction de formation de $Mg_3V_2O_8$

Afin d'isoler la réaction de formation de $Mg_3V_2O_8$ qui constitue la première étape de la réaction de celle des autres phases solides, nous avons imaginé l'expérience suivante :

Nous avons déposé un mince film de V_2O_5 sur une face du monocristal de MgO. Nous avons ensuite porté l'ensemble à 1500°C pendant une heure. Dans le tube de conductivité, sous une faible atmosphère oxydante (4.10^{-4}mm H_g). Ce traitement permet une réaction de V_2O_5 avec MgO qui ne peut donner lieu qu'à la formation de la phase liquide en équilibre avec le périclase.

D'après le diagramme des phases, on se trouve en effet au dessus de la température de fusion de tous les composés du système à l'exception de MgO.

Nous avons ensuite refroidi lentement (en 8 heures) l'échantillon jusqu'à la température ordinaire. Le premier composé binaire que l'on peut rencontrer au cours du refroidissement est $Mg_3V_2O_8$ et c'est d'après le diagramme des phases le seul d'ailleurs qui doit apparaître.

Etant donné la faible quantité de V_2O_5 utilisée, on peut supposer que c'est effectivement la seule phase qui apparîtra.

L'tude micrographique, en lumière transmise, de la surface (plan 001), révèle l'existence d'un ensemble de cristaux, possédant une orientation générale impliquant ainsi l'existence du double phénomène de nucléation et d'épitaxie (figure IV.9.). D'autre part, l'observation par la tranche, à l'intérieur du cristal (plans 100 et 010), montre l'apparition de dislocations à l'intérieur desquelles le V_2O_5 a pénétré. Fig IV.10. Nous décrirons ce dernier phénomène d'une manière plus approfondie dans le paragraphe suivant.

L'étude des cristaux formés à la surface du périclase a été entreprise au moyen de la microsonde électronique (Fig.IV.11.a, à Fig.IV.11.f). La même absorption électronique ainsi que la même allure générale font penser à des cristaux du même type. Les images des rayons X donnant la répartition du Vanadium et du Magnésium, montrent que ce sont des Vanadates de Magnésium qui se sont développés sur le périclase (Fig.IV.11. d,e,f).

Afin de connaître la composition exacte de ces cristaux, nous avons effectué plusieurs analyses ponctuelles, en différentes régions de la surface du cristal, à l'aide de la microsonde électronique.

Les résultats des analyses qui sont résumés dans le tableau (IV.B.1.), montrent sans ambiguité la formation du composé $Mg_3V_2O_8$ en épitaxie sur le périclase. On observe en certains points l'apparition de $Mg_2V_2O_7$ qui s'est formé à basse température (Fig.IV.12. c.). Enfin, MgO contient toujours en surface une quantité appréciable de V_2O_5 en solution solide.

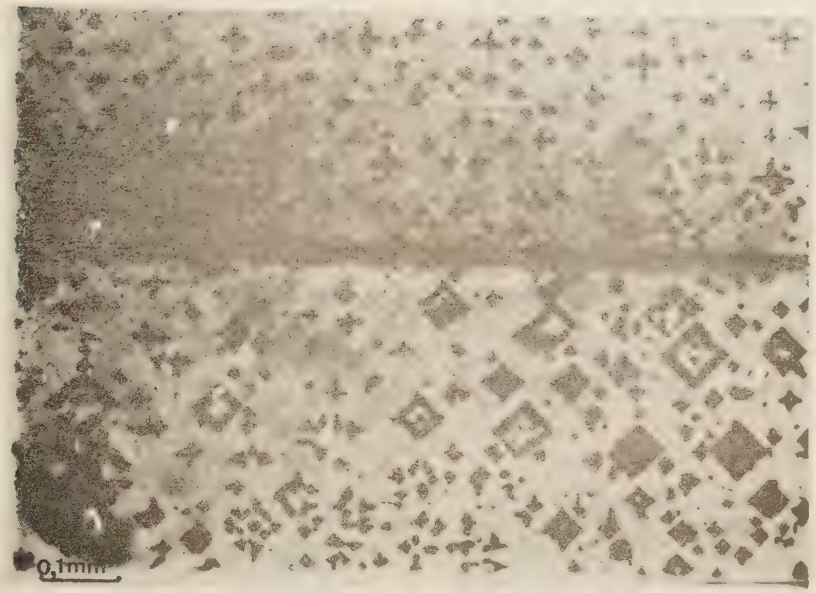


Fig. IV. 9. microphotographie en transmission de la surface (001) sans attaque, léger polissage.

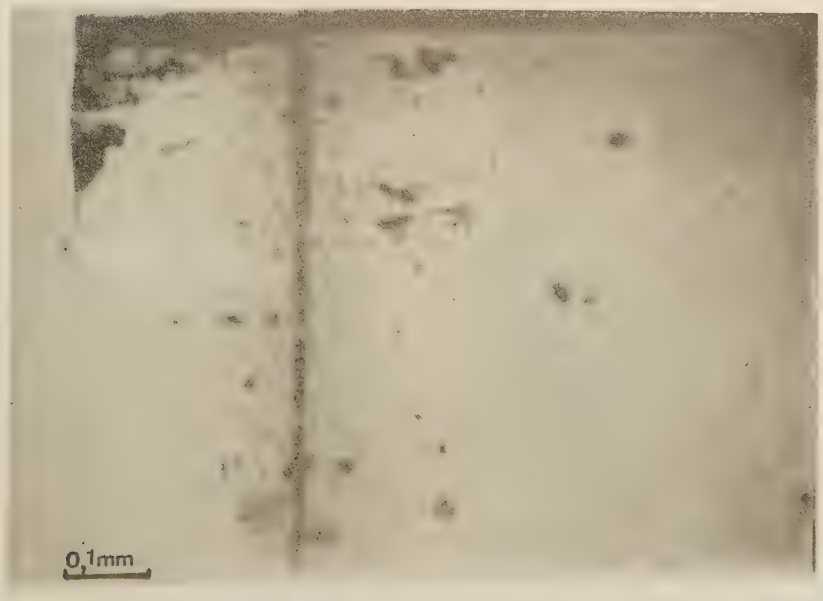


Fig. IV.10. microphotographie en transmission d'un plan parallèle à la diffusion, sans attaque ni polissage.

a

b

c

d

e

f

Fig. IV. 11

Fig. IV.12

Fig.	Condition. exp.	Surface analysée	Intensité Relative (%)	Titre massique (%)	Phase identifiée
a	15 kV	Cristaux	V = 63,4 Mg = 27,6	V_2O_5 = 63,5 MgO = 43,9	$Mg_3V_2O_8$
	Cuivre	Matrice	V = 2,5 Mg = 97,0	V_2O_5 = 2,3 MgO =100,0	MgO + V_2O_5
b	25 kV	Cristal	V = 51,2 Mg = 34,4	V_2O_5 = 51,2 MgO = 56,2	$Mg_3V_2O_8$
	Cuivre	Matrice	V = 2,5 Mg =100,0	V_2O_5 = 0,25 MgO =100,0	MgO + V_2O_5
c	15 kV	phase sombre	V = 69,0 Mg = 22,7	V_2O_5 = 69,0 MgO = 37,05	$Mg_2V_2O_7$
	Carbone	phase claire	V = 58,2 Mg = 26,6	V_2O_5 = 58,2 MgO = 42,4	$Mg_3V_2O_8$

Tableau (IV.B.1) = Réusltats des comptages effectués à l'aide de la microsonde sur les figures IV.12 a,b et c

Les microphotographies (IV.11.a,b,c) montrent qu'il y a eu une nucléation et une orientation des cristaux naissants (les deux phénomènes sont d'ailleurs étroitement liés).

La nucléation est nettement du type hétérogène. L'interface réactionnel (solide-liquide), en introduisant des atomes étrangers dans le réseau de MgO par l'intermédiaire d'une diffusion-réaction, favorise la création de centres de croissance. D'autre part, l'apparition et le développement d'imperfection de nature cristallographique (les dislocations) favorisent aussi ce processus.

Comment pouvons-nous expliquer l'épitaxie des produits de réaction ? Si on se réfère à l'ouvrage édité par J.BENARD (61,62) ainsi qu'aux travaux de ROYER (63), NEUHAUS (64) SEIFERT (65) et PASHLEY (66), on peut dire que l'orientation d'un produit de réaction suppose en général deux conditions principales : l'existence d'une face monocristalline du support et une vitesse de réaction assez faible qui laisse au composé formé, la possibilité de s'orienter en relation avec le support. Ces deux conditions sont réunies dans notre cas (monocristal de périclase - faibles variations de température et faible pression).

Nous constatons que l'ensemble de ces cristaux s'orientent dans les directions parallèles aux diagonales (plans 110) de la maille de MgO.

Nous avons déterminé que ces cristaux sont de composition stoechiométrique : $3\,MgO.V_2O_5$. Nous pouvons expliquer ces orientations en rappelant les travaux de MEHL et coll. (67) sur la relation d'orientation entre Fe_3O_4 et FeO.

On sait que le composé $3\,MgO.V_2O_5$ est orthorhombique et les paramètres du réseau sont : $a_o = 8,32$ Å, $b_o = 11,43$ Å, $c_o = 6,05$ Å (19)

Si on admet qu'il y a relation permanente d'orientation, il faut admettre qu'il y a concordance paramétrique entre le vanadate et le périclase de structure cubique dont a_o vaut 4,21 Å. La distance réticulaire du plan 011 dans le périclase vaut donc $\sqrt{2} \times 4,21 = 5,95$ Å.

On constate qu'il existe trois accords possibles :

périclase	200 = 8.42 Å	011 = 5.95 Å	022 = 11.90 Å
vanadate	100 = 8,32 Å	001 = 6.05 Å	010 = 11.43 Å

Le désaccor réticulaire vaut dans ces trois cas

$$\frac{8.42 - 8.32}{8.32} = 0,012$$

$$\frac{6.05 - 5.95}{6.05} = 0,0165$$

$$\frac{11.90 - 11.43}{11,90} = 0,039$$

On voit que la discordance entre les valeurs est largement inférieure à 15 % (63) et que l'on se trouve dans des circonstances très favorables pour observer l'épitaxie entre les deux solides.

IV.B.3. Diffusion à l'intérieur des dislocations.

Nous avons signalé dans le paragraphe précédent q'une observation au microscope optique du cristal de périclase avait mis en évidence une diffusion profonde de Vanadium au sein du monocristal de MgO qui avait pu se produire grâce à la présence de dislocations. (Fig.IV.10).

L'étude de la figure (IV.13) suggère que ces dislocations se sont formées à haute température, puisque le V_2O_5 s'y est propagé (aged dislocations) (68).

Nous avons déjà signalé à plusieurs reprises que les hautes températures favorisent la diffusion du V_2O_5 qui se place en solution solide à l'intérieur du cristal. L'apport de ces ions étrangers exerce des contraintes sur le réseau de MgO, ce qui cause la formation de dislocations, de la même manière que procèdent des molécules d'un film de Cu_2O à la surface d'un cristal de cuivre, dans un milieu oxydant, à faible pression et à haute température (69). Ces dislocations principales se trouvant dans un champ de contraintes créées par l'apport d'atomes étrangers, donnent naissance à d'autres dislocations, grâce au mécanisme de FRANK et READ (70) (71). Ce n'est donc pas l'expansion thermique qui est la cause de ces imperfections cristallographiques, mais bien l'introduction d'hétéroatomes dans le réseau du périclase.

La répartition très particulière du vanadium au voisinage des dislocations mérite une attention plus approfondie. Il se forme en effet (figure IV.14.) dans le plan de la dislocation,

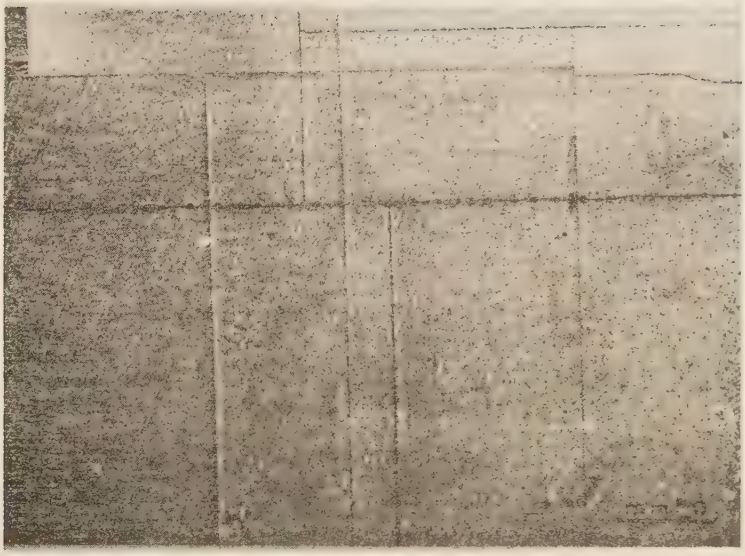


Fig. IV. 13. Microphotographie en transmission (plan 001). Apparition des dislocations dans un champ de contraintes.

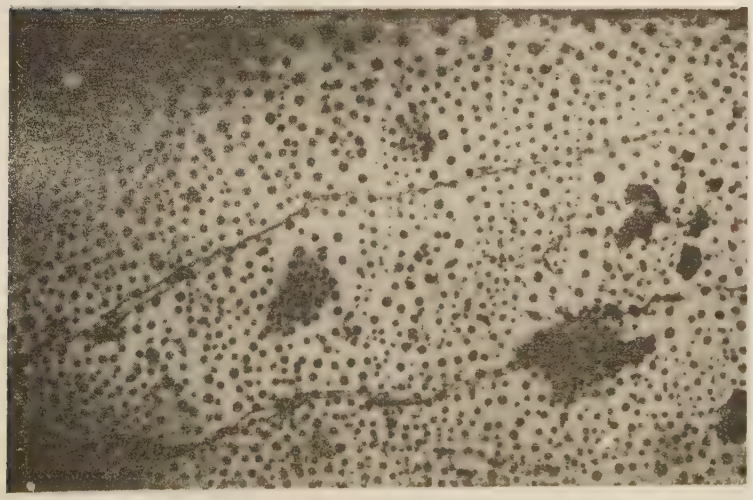


Fig. IV. 14. Microphotographie en transmission Disposition du liquide dans le plan d'une dislocation.

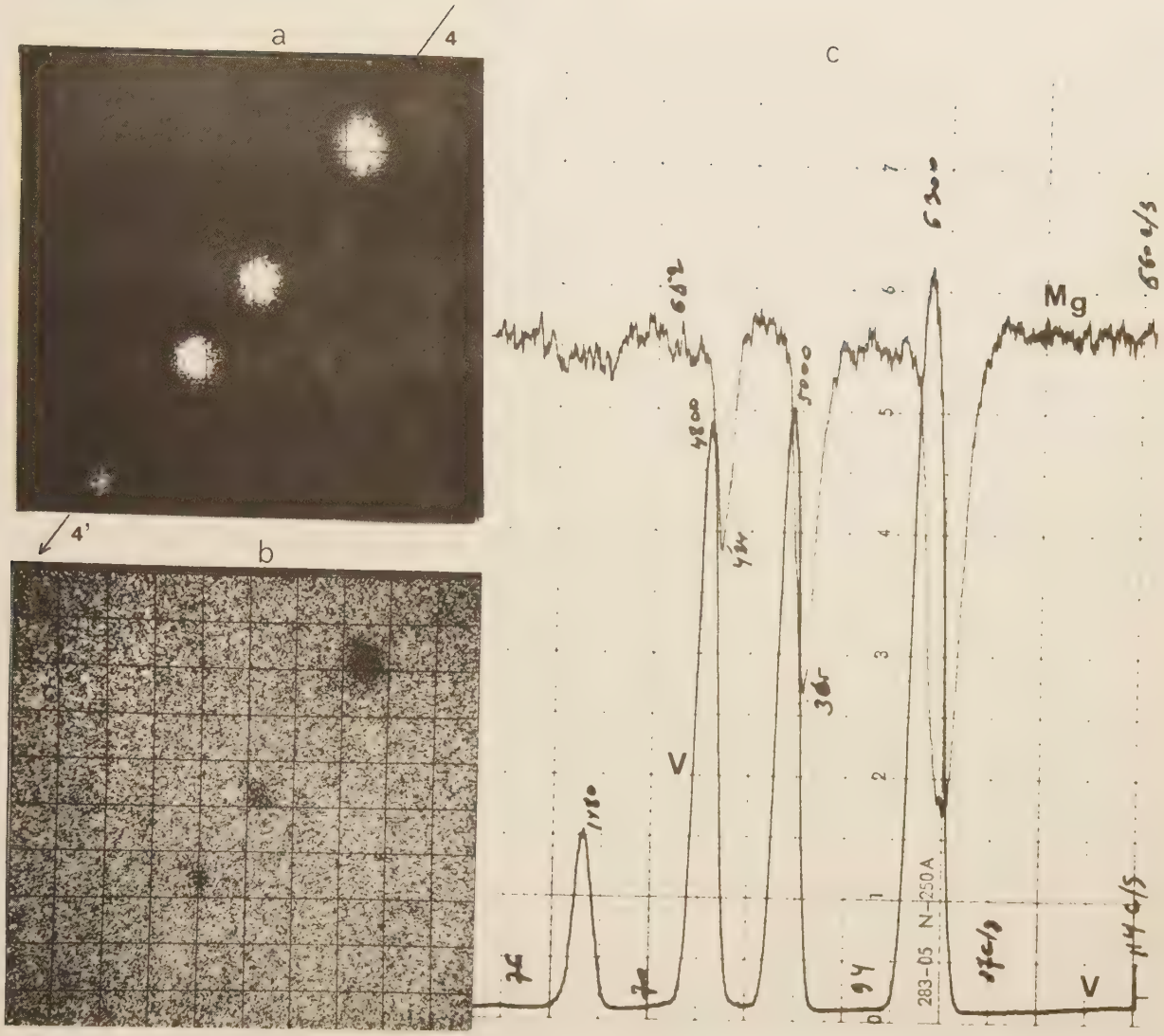
une série de gouttelettes qui vont en s'amenuisant lorsqu'on s'écarte de la surface de contact du périclase avec V_2O_5. De part et d'autre de la dislocation, on observe de plus une mince bande de périclase qui apparaît en brun et qui résulte de la présence de V_2O_5 en solution solide dans MgO.

Nous avons étudié la répartition du vanadium au voisinage des dislocations à l'aide de la microsonde électronique. La figure (IV.15 a,b) montre tout d'abord la variation de magnésium et de vanadium dans la dislocation même depuis la surface de l'échantillon en progressant vers l'intérieur. On observe que les gouttes se marquent par un pic très riche en vanadium, mais dont l'intensité diminue toutefois lorsqu'on s'écarte de la surface du cristal.

La figure (IV.15.c) montre les profils de concentration obtenus en effectuant un balayage lent au travers des gouttes suivant un axe perpendiculaire à la dislocation.

Nous pensons que cette répartition peu commune du vanadium dans la dislocation peut s'expliquer suivant un mécanisme relativement simple et cohérent.

On sait que la diffusion dans les dislocations ou les joints de grains est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à la diffusion dans le volume (58),(59),(60),(72),(73). Il est normal de supposer que le vanadium a rapidement diffusé dans les dislocations à haute température. Il diffuse ensuite plus lentement suivant un axe perpendiculaire à la dislocation formant de part et d'autre de celle-ci une bande riche en vanadium.



Images X de V (a) et de Mg (b)

Profils de concentrations (balayages).

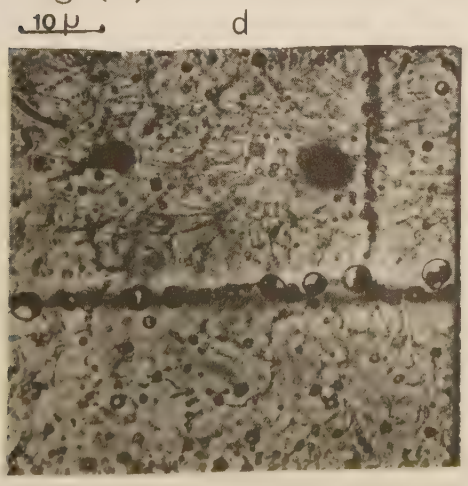


Fig.IV 15.

Microphotographie en transparence (objectif à immerssion).

Nous pouvons supposer qu'au début, le V_2O_5 se dissout en solution solide dans MgO. Les mesures en surface nous montrent, en effet, que la solution solide de V_2O_5 dans MgO est possible. Si la solubilité de V_2O_5 dans MgO est faible, l'accumulation de vanadium dans la dislocation se traduit rapidement par l'apparition de liquide.

Si la différence de tension superficielle entre le solide et le liquide est trop grande, le liquide ne mouille pas le solide, (74) et se sépare en petites gouttes individualisées, de la même manière que procède le mercure lorsqu'il s'écoule sur le sol ($\theta > 90°$) (Fig IV.15.d).

On peut penser aussi à un autre mode de formation des gouttes riches en V_2O_5 en supposant que celles-ci apparaissent au cours du refroidissement.

On peut imaginer, en effet, que la solubilité du vanadium dans MgO croît avec l'élévation de température et qu'il ne se forme pas de phase liquide. Lors du refroidissement lent de l'échantillon, la solution solide se sursature alors et le vanadium a tendance à quitter le réseau. La proximité de la dislocation lui ouvre une voie particulièrement aisée. On sait, en effet, que les dislocations comme les joints de grains jouent le rôle de puits dans lequel les espèces (ions, lacunes, etc) rejetées par le solide, peuvent s'accumuler.

Le refroidissement se marquera donc par une augmentation

de la teneur en vanadium dans la dislocation avec comme conséquence l'apparition d'une phase liquide. La formation de gouttelettes peut s'expliquer ici encore par la différence de tension superficielle, mais aussi par un phénomène de nucléation hétérogène

On peut distinguer les deux mécanismes proposés en analysant les profils de concentration de vanadium au voisinage des gouttes.

Dans la première hypothèse, les gouttes se forment dès le début de la réaction et vont agir comme source de diffusion de vanadium dans la masse du cristal. Le modèle de diffusion peut donc être considéré comme celui d'une sphère placée dans un milieu infini avec diffusion isotrope dans l'espace.

Les calculs que nous allons développer pour un vecteur peuvent s'appliquer donc à n'importe quelle direction. Les conditions aux limites sont les suivantes :

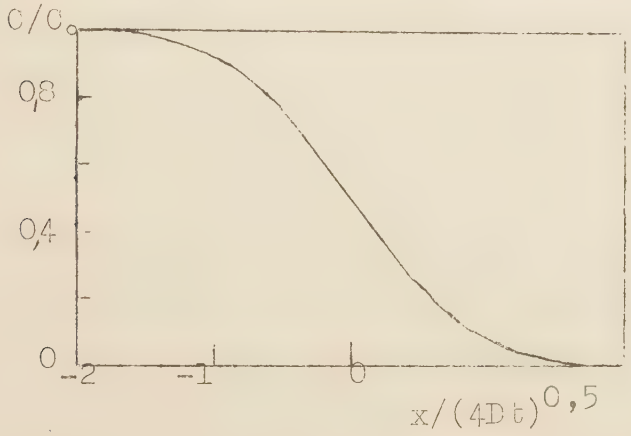
$$\begin{aligned} t &= o \qquad c = c_o \\ t &> o \qquad c = c_1 \end{aligned} \tag{56}$$

$$\frac{c_o - c_1}{c_o - c_1} = \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

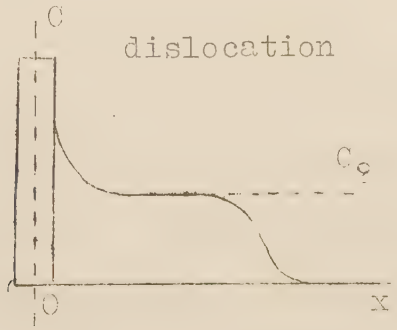
dans le cas où $c_1 = o$ (notre cas, pour x extérieur et assez loin de la goutte).

$$\frac{c}{c_o} = \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

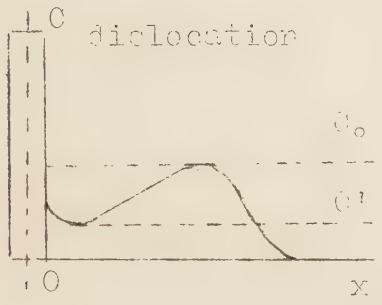
La distribution de la concentration du vanadium du centre d'une goutte en fonction de x sera alors représentée par une courbe du type suivant :



Dans la deuxième hypothèse, avant le refroidissement, la répartition du vanadium suivant une direction perpendiculaire à la dislocation, peut être représentée schématiquement par le graphique suivant :



Si au cours du refroidissement, il y a migration du vanadium vers la dislocation où il s'accumule, le profil s'établira alors de la manière suivante :



Nous avons attentivement analysé les profils de concentration de vanadium en effectuant des balayages au travers d'une série de gouttes, perpendiculairement au plan de la dislocation. (Fig.IV.16. a).

Nous avons ensuite calculé la valeur de $\frac{c}{c_o}$ en fonction de x à partir de ces balayages et nous avons porté ces valeurs dans un diagramme d'erreur. Si la répartition du vanadium obéit à une fonction d'erreur, on doit alors obtenir une droite dont la pente est proportionnelle au coefficient de diffusion.

La figure (IV.16.b) représente le résultat obtenu. On voit que les points expérimentaux se placent parfaitement sur des droites et ce, malgré le fait que la température ait été abaissée progressivement. On peut donc en déduire que la diffusion s'est bien faite à partir des gouttes présentes dans la dislocation, et et qu'elle s'est effectuée essentiellement à 1500°C.

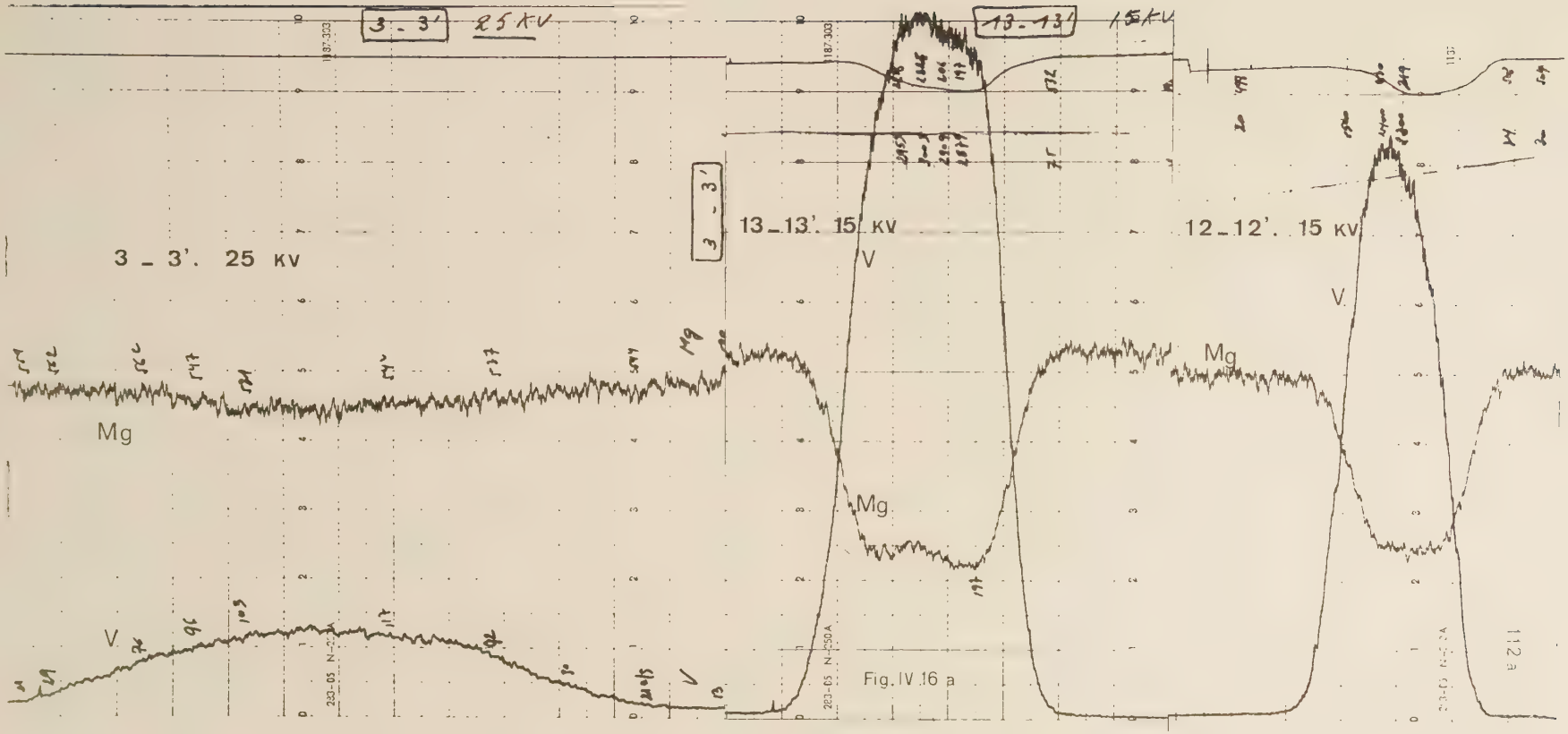
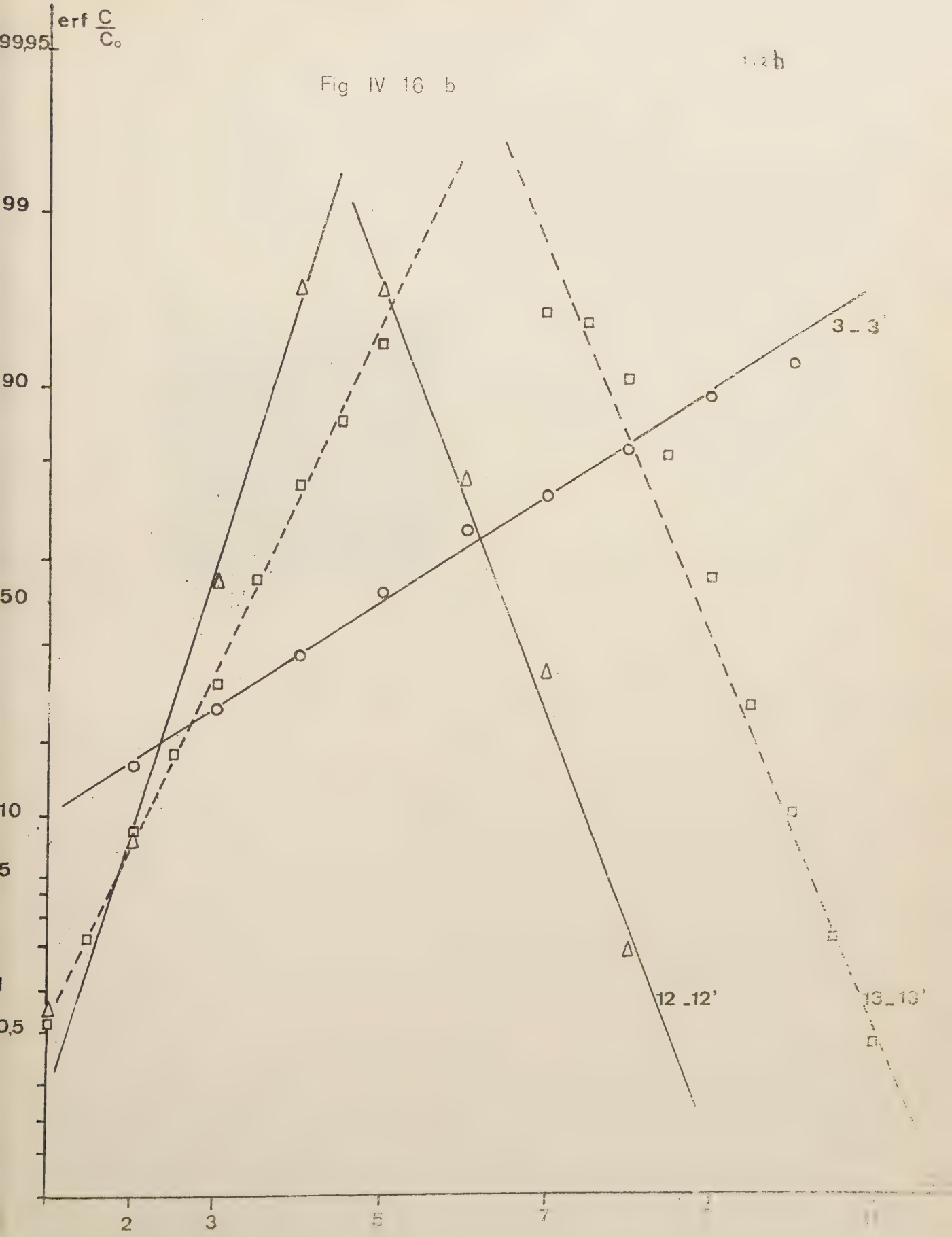


Fig. IV 16 a


erf C/C₀
99,95
99
90
50
10
5
1
0,5
Fig IV 16 b
3 _ 3'
12 _12'
13_13'
2
3
5
7
11

Nous avons de plus tracé les courbes d'iso-concentration en vanadium en effectuant une série de balayages sur une même goutte. Les directions de ces balayages sont figurées dans le schéma suivant.

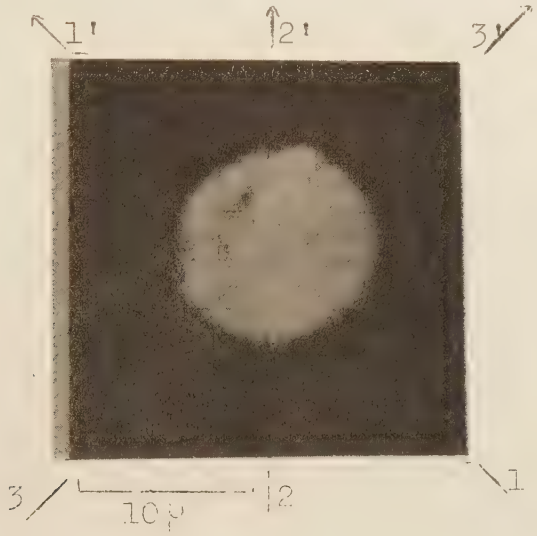


Fig.IV.17. Directions des balayages effectués sur une goutte.

Les résultats de ces mesures figurent dans le diagramme d'iso-concentration (IV.18).

Ils confirment parfaitement notre première hypothèse. en effet, on observe que les courbes d'iso-concentration se placent en première approximation suivant une symétrie circulaire dont la goutte constitue le centre, indiquant qu'elle agit comme source principale de la diffusion du vanadium dans le volume du cristal de périclase.

Un examen plus attentif montre cependant une légère déformation elliptique des courbes d'isoconcentration. Cette déformation est due au fait qu'à la diffusion à partir de la goutte se superpose un apport de matière beaucoup plus faible dû à la

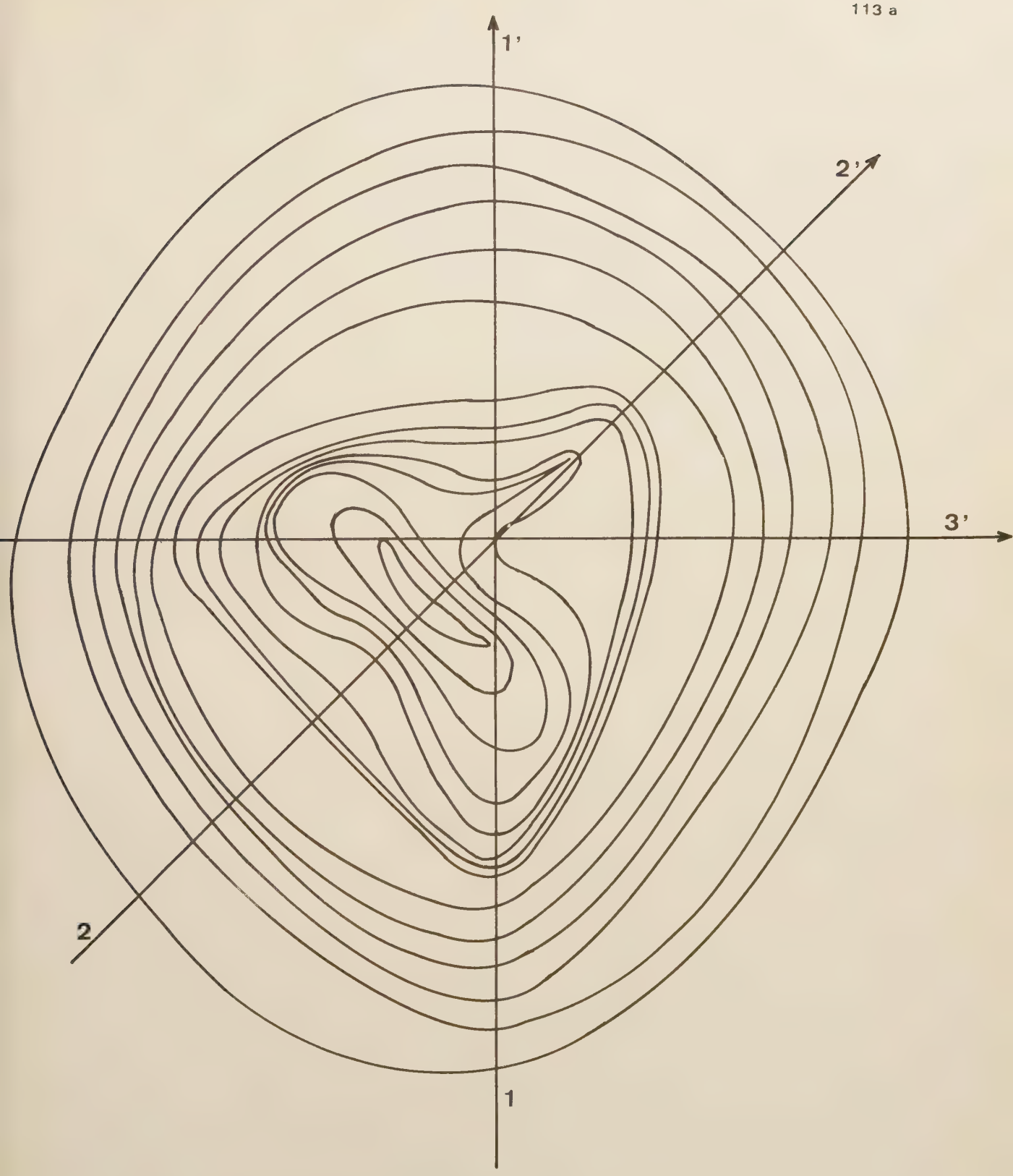


Fig. IV.18

Courbes d'isoconcentrations obtenues à partir des balayages de la Fig. IV.17.

diffusion dans la dislocation à partir du réseau de MgO.

IV. C. Conclusions.

Les expériences de diffusion montrent que la zone réactionnelle, engendrée lors du contact entre V_2O_5 et MgO, se décompose en une succession de couches de compositions constantes. Chacune de ces couches correspond soit à des composés définis, soit à une phase liquide. Elles se succèdent conformément à la succession des phases que l'on obtient au travers du diagramme d'équilibre en traçant l'isotherme correspondant à la température du traitement thermique.

Ceci constitue indirectement une vérification remarquable du diagramme des phases que nous avons établi dans la première partie de ce travail.

Par suite de la température excessivement basse de l'eutectique du système $MgO-V_2O_5$, il y a apparition d'une phase liquide dans toutes les expériences de diffusion. Celle-ci complique l'interprétation du mécanisme de réaction.

En comparant des expériences effectuées à l'aide d'aggrégats polycristallins et de monocristaux, nous avons pu cependant montrer que le vanadium migrait dans le périclase en donnant lieu, comme premier produit de réaction, au composé $Mg_3V_2O_8$. La diffusion du vanadium se poursuit ensuite au travers de cette couche, tandis que le magnésium, lui, migre vers l'interface initial où apparait alors le composé $Mg_2V_2O_7$. Nous avons pu

montrer que ces deux composés binaires se formaient essentiellement en phase solide.

Le composé MgV_2O_6 qui ne se forme qu'à basse température peut lui aussi résulter de la diffusion du vanadium et de la contre-diffusion du magnésium en phase solide.

La configuration de la zone réactionnelle n'exclut cependant pas la possibilité d'une croissance de cristaux de $Mg\ V_2O_6$ à partir de la phase liquide dans la zone riche en V_2O_5.

Le magnésium nécessaire à cette synthèse peut provenir alors de la phase $Mg_2V_2O_7$ qui est en contact avec de la phase liquide. Ce composé est en effet instable en présence de la phase liquide à basse température et doit s'y dissoudre en donnant lieu à une solution qui peut se sursaturer en Mg par rapport au composé MgV_2O_6.

Nous n'avons jamais observé des solutions solides appréciables pour les vanadates de magnésium dans nos expériences de diffusion. Nous avons noté, par contre, une faible solubilité de MgO dans V_2O_5. (Tableau IV.B.1).

L'étude de la formation du $Mg_3V_2O_8$ nous a permis de démontrer que ce composé croissait par épitaxie sur le périclase.

Enfin, nous avons mis en évidence un phénomène de diffusion de V_2O_5 dans les dislocations assez particulier, se traduisant par la formation de gouttelettes riches en vanadium qui agissent ensuite comme centres de diffusion dans le réseau du périclase.

Ce phénomène ne manque pas d'intérêt pratique, car on doit s'attendre à ce qu'il se produise aussi dans les joints de grains des briques réfractaires à base de magnésie.

CONCLUSIONS GENERALES.

L'intérêt que l'on porte depuis peu à l'étude du système $MgO-V_2O_5$ est dû principalement au problème posé par l'altération des briques basiques, dont le constituant principal est MgO, par le vanadium présent dans les combustibles liquides.

Il ne faut pas négliger non plus un autre aspect de l'intérêt de ce système, lié à l'étude du fritage de MgO. De nombreux auteurs ont en effet montré que de faibles additions de V_2O_5 permettaient de réaliser des densifications très élevées de poudres de magnésie. Ces études prennent à l'heure actuelle une importance croissante, car les produits ainsi obtenus présentent des caractéristiques très intéressantes du point de vue technologique.

L'analyse bibliographique que nous avons effectuée a montré que les recherches dans ces deux domaines se heurtaient à un manque de données fondamentales concernant ce système.

Les auteurs ne s'accordent en effet pas sur la nature des composés binaires possibles et la seule étude du diagramme d'équilibre publiée par LEHMANN et ses collaborateurs, est en contradiction avec des faits expérimentaux signalés par d'autres auteurs. Ce diagramme est de plus incompatible avec la règle des phases.

Enfin, l'aspect cinétique des réactions entre V_2O_5 et MgO n'a fait à notre connaissance, l'objet d'aucune étude publiée alors que le mécanisme de ces réactions est déterminant si on veut

comprendre aussi bien le rôle du vanadium dans la corrosion des réfractaires que dans le frittage de la magnésie.

Le premier objectif que nous avons poursuivi dans ce travail était de définir quels étaient les composés binaires possibles dans le système $MgO-V_2O_5$.

La microsonde électronique s'est révélée une méthode particulièrement efficace pour analyser la composition chimique des phases qui apparaissent au cours des réactions entre les oxydes. Elle permet, en effet, de choisir un cristal déterminé et d'en effectuer une analyse précise, même si la dimension du cristal n'excède pas quelques microns. On évite ainsi les erreurs classiques dues à des mélanges de phase, à des réactions incomplètes ou à la présence d'une phase liquide interstitielle importante.

L'identification des phases a été entreprise aussi par la méthode plus classique de diffraction des rayons X. Nous avons cependant utilisé des méthodes plus élaborées que les méthodes traditionnelles, en utilisant une caméra de diffraction à double focalisation et une caméra permettant de relever en continu le diagramme de diffraction d'un échantillon au cours du chauffage depuis la température ordinaire jusqu'à 1100°C.

Nous avons pu montrer sans ambiguité que les seuls composés binaires existants répondaient aux formules MgV_2O_6 et $Mg_2V_2O_7$ et $Mg_3V_2O_8$. Nous avons d'autre part démontré que tous les autres composés signalés dans la littérature n'étaient en fait que des

mélanges de ces trois composés.

Les contradictions relevées dans la littérature doivent être attribuées, à notre sens, à la complexité introduite par le composé $Mg_2V_2O_7$.

Nous avons en effet mis en évidence que ce composé pouvait se présenter sous trois variétés polymorphiques. Seule l'utilisation combinée de la microsonde électronique et de la caméra de diffraction haute température nous a permis de trancher avec certitude. L'existence de ces transformations allotropiques complique à son tour l'élaboration du digramme d'équilibre du système, parce qu'elles se marquent par des pics endo et exothermiques lors de l'analyse thermique différentielle que l'on peut confondre avec l'apparition de phases liquides.

Pour bien différencier les phénomènes mis en évidence par cette technique, nous avons effectué parallèlement des mesures de résistance électrique en fonction de la température à l'aide d'un appareil que nous avons construit à cet effet. La variation de la résistance électrique est très appréciable lorsqu'une phase liquide apparaît, ce qui n'est pas le cas lors d'une transformation allotropique.

Ces mesures alliées aux analyses par diffraction des rayons X et aux analyses des phases présentes au moyen de la microsonde, nous ont finalement conduit à un diagramme d'équilibre du système sensiblement différent de celui publié par LEHMANN.

Le diagramme que nous avons construit est par contre en accord avec les observations que ROBIJN avait faites en étudiant l'altération des briques basiques par V_2O_5 et qui avait relevé des contradictions entre ses résultats expérimentaux et le diagramme de LEHMANN.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons abordé l'étude cinétique des réactions entre MgO et V_2O_5. La réactivité de l'oxyde de vanadium est telle que l'on observe à l'analyse thermique différentielle, des pics dûs aux réactions chimiques dès 500°C.

A partir de 650°C, la vitesse des réactions s'accélère encore par suite de l'apparition d'une phase liquide.

Afin d'élucider le mécanisme de ces réactions, nous avons réalisé des contacts entre V_2O_5 et des pastilles polycristallines ou un monocristal de MgO. Nous avons pu montrer que la réaction est contrôlée par la diffusion à l'état solide de V_2O_5 vers l'intérieur du périclase et une contre diffusion de magnésium qui va se dissoudre dans la phase liquide. On obtient ainsi une succession de couches réactionnelles formées de tous les composés prévus par le diagramme d'équilibre, depuis la phase liquide jusqu'à MgO pur.

Par suite de l'accord des réseaux du composé $Mg_3V_2O_8$ et du périclase, ce vanadate croît par épitaxie sur MgO.

Nous avons aussi montré que la diffusion du vanadium dans les dislocations du cristal de MgO était considérablement plus

élevée que la diffusion en volume. On atteint dans ces conditions assez rapidement une concentration en vanadium dans la dislocation telle qu'il apparaît une phase liquide. Par suite de l'angle de contact entre cette phase et le périclase, cette phase liquide s'agglomère sous forme de gouttelettes et donne lieu ainsi à une figure de diffusion très particulière.

On comprend, à la lumière de cette étude, l'importance des corrosions des briques basiques par le vanadium. L'apparition d'une phase liquide à une température très basse (660°C), l'affinité du vanadium pour le périclase et la diffusion extrêmement rapide de cet élément dans les joints de grains, doit en effet provoquer très rapidement une destruction profonde des briques de magnésie.

En ce qui concerne le rôle du vanadium dans le frittage de MgO, deux théories ont été avancées. Selon la première, l'accélération de la vitesse de frittage est dûe à l'apparition rapide d'une phase liquide. Ceci est en accord avec le diagramme d'équilibre que nous avons établi. Nous avons cependant montré que le V_2O_5 réagissait extrêmement rapidement avec MgO et on peut supposer que les quelques dixièmes de pourcent de V_2O_5 que l'on ajoute à la magnésie ont très rapidement diffusé dans MgO. A ces faibles pourcentages, nos expériences indiquent que le vanadium se met en solution solide dans le périclase.

Nous pensons donc que la deuxième hypothèse, selon laquelle c'est la formation d'une solution solide qui est responsable de la bonne aptitude à la densification, est plus vraisemblable.

En effet, l'introduction de deux ions pentavalents de Vanadium dans le réseau du périclase doit provoquer l'apparition de trois vacances cationiques. Le coefficient d'autodiffusion du magnésium sera donc considérablement augmenté par l'introduction du Vanadium dans le réseau.

Notons enfin, pour terminer ce travail, que l'utilisation des techniques récentes, particulièrement la microsonde électronique et la diffraction des rayons X à haute température, constituent des moyens d'investigation d'une sûreté remarquable dans l'étude des diagrammes d'équilibre et des réactions des solides.

En effet, l'introduction de deux ions pentavalents de Vanadium dans le réseau du périclase doit provoquer l'apparition de trois vacances cationiques. Le coefficient d'autodiffusion du magnésium sera donc considérablement augmenté par l'introduction du Vanadium dans le réseau.

Notons enfin, pour terminer ce travail, que l'utilisation des techniques récentes, particulièrement la microsonde électronique et la diffraction des rayons X à haute température, constituent des moyens d'investigation d'une sûreté remarquable dans l'étude des diagrammes d'équilibre et des réactions des solides.

BIBLIOGRAPHIE

1 - M. LOUIS (1967) Cours de géochimie du pétrole. Technip (I.F.P).

2 - P. ROBIJN (1967) Thèse U.L.B. (Buxelles).

3 - KUZNETZOVA (LOUIS) p. 105.

4 - COLOMBO and al. (LOUIS) p. 105.

5 - ERDMANN et HERSU (LOUIS) p. 106

6 - V.H. LEHMANN S.KIENOV, et P. ARTELT (1964) TOnidustr. ZEIT. 88 7, 8.

7 - J. ROUCACHE (1968) Division Géologie (I.F.P.).

8 - G. BERGMAN, C.H. EHRHARDT, L. GRANATELLI and J.L. JANIK (1967) An. Chem. 39 - II - 1258.

9 - ARICH and CONSTANTINIDES (1964) Adv. in org. Géochem. p. 294

10 - A. JOURDAIN (1966) technol.des Pr. céram. réf. (G.V.)

11 - R. DERIE (1968) Thèse U.L.B. (Bruxelles)

12 - C.A. JOUENNE (1960). Notions de Ceramique générale - (G.V.).

13 - J. WHITE. Sc. of Céram. T_I.

14 - R.L. COBLE (1961); J. App. Phys. 32.5.

15 - A.G. ALLISON, E.C. SESTER Jr, N.L. HARDY and W.H. DUCKWORTH (1956) J. Am.Ceram. Soc. 39. 4

16 - G.K. LAYDEN and Mc QUARRIE (1959) J. Am. Ceram. Soc. 42. 2.

17 - R.A. BROWN (1965) Ceram. Bull. 44. 6.

18 - G.C. NICHOLSON - (1965) J. Ceram. Soc. 48. 10.

19 - A. DURIF (1959) Anal. Chem. 31.10. 1741.

20 - B.W. KING and L.L. SUBER (1965) J.Am. Ceram. Soc. 38. 9.

21 - A.N.MOROZOV (1938) Met. 13-(2) p. 24

22 - C.BRISI - (1957) Ann. Chim. 47 (7,8) p. 806

23 - J. BERAK-ROCZINSKI (1958) Phase Diagr. For Ceramists p .113.

24 - J H. WELCH and W.GUTT (1961) J.Chem. Soc. 874-4442.

25 - G. TROEL (1943) STAHL U. Eisen 63-2I

26 - W.L. HILL, G.T. FAUST and D.S. REYNOLD (1944) Amer. J. of Sci. 242-469.

27 - A. GUINIER (1964) Théorie et technique de la radiocristallographie (Dunod).

28 - H.P. KLUG and L.L. ALEXANDER (1967) X Ray Diff, Proced. for polycrist. and amorphous mat. p.226

29 - A. PIALOUX et M. DODE (1965) Rev. Htes Temp. et Refr. (2).

30 - R. MCKENZIE. Différential Thermal Analysis of Clays.Alden Press. (Oxford)

31 - J.R. HENSLER and E.C. HENRY (1953) J. Am. Ceram. Soc. 36. 3.

32 - R. CYPRES et VAN OMMESLAGHE (1952) Bull. Soc. Fr. Cer. 54.

33 - R. TERTIAN. Colloque de Madrid. (Phillips) p. 25. EINDHOVEN (P.B.)

34 - J. PHILIBERT (1965) I.R.S.I.D. B. 51

35 - P. DUNCUMB and P.A. SHIELDS (1966). The electron micro-probe Mc Kinley and al. (J. Wiley).

36 - L. KUSMAN (1969) Silicates ind. 34. I

37 - L. BIRKS (1963) The electron probe micro-analysis (J.Wiley)

38 - K.F. HENRICH (1966) The electron micro-probe p. 351 (J.Wiley)

39 - A. MONJALON (1966) Introduction à la méthode statistique. (Vuibert)

40 - Mme. JEANNE. Rev. Mat. construct. 628.

41 - HANDBOOK of CHEMISTRY and physics. (Chem. Rubb. Co)

42 - O. KUBASCHEWSKI and E.L. EVANS (1958) Metal Physics and Physical metallurgy. (Pergamon Press).

43 - C.E. WICKS and F.E. BLOCK. (1963) Thermodynamic prop. of 65 cl.ts their ox., hal., carb. and Nitr. Bureau of Mines (U.S.A.)

44 - R. WOLLAST et A. TAZAÏRT (1969) . Silicates ind. 34. 2.

45 - Ito (1958). The Powder method in X-ray Cristall. L.V. AZAROFF. and M.J. BURGER. (Mc. Graw Hill)

46 - L.I. MIRKIN. Handbook of X-ray Anal. of polycrist. Mat. Trad. Russe J.E.S. Bureau).

47 - E.S. LARSEN. The microscopic det. non opaque min. U.S. Geological Survey.

48 - H.W. JAFFE (1956) Application of the rule of Gladstone and Dale to minerals. U.S. Geolog. Survey. p. 757

49 - W.L. DE KEYSER, la thermo-balance différentielle.Lab. Chim. Solides.U.L.B. (Bruxelles).

50 - W.L. DE KEYSER, (1966). 8th conf. silicate ind. (Budapest).

5I - W.L. DE KEYSER and R. DERIE (1968) Sc. of. Ceramics. 4.P. 293.

52 - W.L. DE KEYSER F. WOLLAST, P. HANSEN et G. MAESSENS; (1964) 5 th symp. solid state Réactions.

53 - J. PHILIBERT et E. WEINRYB (1962). J. de microscopie I. (13,22)

54 - E.B. RIGBY and I.B. CUTLER (1965) J. Am. Ceram. Soc. 48.2.

55 - J. CRANK (1956) Mathematics of diffusion. Clarend.Press. (Oxford)

56 - Y. ADDA et J. PHILIBERT (1966) la diffusion dans les solides T_I. (P.U.F)

57 - BOLL (1957) Tables numériques Universelles. 5dunod).

58 - I. ZAPLATINSKY (1962) J. Am. Ceram. Soc. 45.I.

59 - B.J. WUENCH and T.VASILOS. (1964) J. Am. Ceram. Soc. 47-2.

60 - T.Y. TIEN (1963) J. Appli. Phys. 35.I.

61 - J. BENARD (1961) . Proceed 4th int. symp. reactivity of solids. J.H. de Boer (Elsevier).

62 - J. BENARD (1964) L'oxydation des métaux. T_I. (G.V.)

63 - L. ROYER (1928) Bulletin Soc. Fr. Mines 51.7.

64 - NEUHAUS (1952) Forstschr. Mineral. 29.30 (50.51). 136 . Ang. Chem.64. 158.

65 - H. SEIFERT (1953) Structure and properties of solid surfaces. Gomer and Smith. (Chicago University Press).

66 - D.W. PASHLEY (1956) Adv. in Phys.5 - 173.

67 - R.F. MEHL and E.H. Mc CAUDLESS (1937) Trans. Amer. Inst. Min. and Met. Eng. 122. 131.

68 - J.D. LIVINGSTON (1962) Direct. Observ. imperf. incrystals. (J. Wiley) p.115.

69 - F.W. YOUNG (1962) On th. format of Dislocation around precipitate particicles of Cu_2O in Cu. p. 103 Dir. observ. Im in Crystals (J.WILEY).

70 - T.W. Read. Les dislocations dans les cristaux. Trad. J. COULOMB (DUNOD).

71 - J. FRIEDEL (1964) Dislocation. Pergamon Press (Oxford)

72 - D. KINGERY (1960). Introduction to Ceramics. (J. WILEY).

73 - W. DE KEYSER. Proceed. 4th, inter . Symposium on the reacti . of solids p. 376. J.H. de Boer (Elsevier).

74 - R. DEFAY et I. Prigogine (1951). Tension Superficielle et adsorption (Desoer) - Bruxelles).

DEUXIEME SUJET

DETERMINATION

DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

DANS LE PROCEDE DE PURIFICATION PAR ZONE FONDUE

Vu et approuvé

Alger le,

Le Doyen

de la Faculté des

Sciences